ZEITSCHRIFT FÜR CHEMIE.

NEUE FOLGE V. BAND.

ZEITSCHRIFT

FÜR

CHEMIE.

UNTER MITWIRKUNG VON

W. LOSSEN UND **K. BIRNBAUM**
IN HEIDELBERG IN CARLSRUHE

HERAUSGEGEBEN VON

F. BEILSTEIN, R. FITTIG UND **H. HÜBNER**
IN ST. PETERSBURG IN GÖTTINGEN.

ZWÖLFTER JAHRGANG. — NEUE FOLGE V. BAND.

LEIPZIG
VERLAG VON QUANDT & HÄNDEL.
1869.

ZEITSCHRIFT FÜR CHEMIE.

ZWÖLFTER JAHRGANG

ODER

DER NEUEN FOLGE BAND V.

Künstliche Bildung des Populins.

Von Hugo Schiff.

Nach den Untersuchungen Piria's muss das Populin als Benzoylsalicin betrachtet werden. Die Formel des Salicins

$$\begin{array}{l} C^6H^7\left\{\begin{array}{l}O\\(OH)^4\end{array}\right.\\ \quad\;\; O \\ C^6H^4\left\{\begin{array}{l}O\\CH^2.OH\end{array}\right.\end{array}$$

welche ich in dieser Zeitschrift (N. F. 4, 638) vorgeschlagen habe, würde am ehesten vermuthen lassen, dass das Benzoyl im Populin den alkoholischen Wasserstoff in der Gruppe ($CH^2.OH$) des Salicylantheils ersetze. Nun wird aber bei der Bildung des Benzoylheliciins die Gruppe ($CH^2.OH$) in ($CH.O$) umgewandelt, was bei obiger Annahme nicht stattfinden könnte. Es muss also dem Populin die Formel

$$\begin{array}{l} C^6H^7\left\{\begin{array}{l}O\\(OH)^3\\O.C^7H^5O\end{array}\right.\\ \quad\;\; O \\ C^6H^4\left\{\begin{array}{l}O\\CH^2.OH\end{array}\right.\end{array}$$

zugeschrieben werden und es muss möglich sein auch den Wasserstoff der übrigen drei Hydroxyle des Glycoseantheils zu ersetzen.

Versuche das Salicin in Populin umzuwandeln sind von Piria und von Anderen ohne Erfolg angestellt worden und auch ich habe mich mit derartigen Reactionen beschäftigt, die ebenfalls nicht zum gewünschten Ziel führten. Es wird entweder das Salicin völlig zersetzt oder man erhält harzartige Producte, welche der Formel des Salicins minus Wasser entsprechen. Das widerstandsfähigere Helicin dagegen liess mich zu glücklicheren Erfolgen gelangen.

Die Chlorüre der Säureradicale können mit Helicin erwärmt werden, ohne dass secundäre Zersetzungsproducte in grösserer Menge auftreten. Die normale Reaction ist hierbei Ersetzung des Wasserstoffs der vier in der Glycosegruppe noch anzunehmenden Hydroxyle durch das Säureradical, dessen Chlor als Chlorwasserstoff entweicht.

Mit Benzoylchlorür bei etwa 60° erhält man das

$$\textit{Benzoylhelicin} \quad \begin{matrix} C^6H^7 \left\{ \begin{matrix} O \\ (OH)^3 \\ O.C^7H^5O \\ O \end{matrix} \right. \\ C^6H^4 \left\{ CHO. \right. \end{matrix}$$

als weisses Krystallmehl, unlöslich in Aether, wenig löslich in Wasser und Alkohol. Wasserstoffaddition mittelst geringhaltigen Natriumamalgams verwandelt es in *Populin*. Bei dem geringen Unterschied in der Zusammensetzung ist hierbei die Analyse weniger in Anschlag zu bringen, als vielmehr der Umstand, dass das Additionsproduct bei seiner Zersetzung *Saligenin* liefert, welches in *Saliretin* übergeht, während das Benzohelicin keine Spur dieser beiden Körper entstehen lässt.

Helicin liefert mit Benzoylchlorür bei 150—170°

$$\textit{Tetrabenzoylhelicin} \quad \begin{matrix} C^6H^7 \left\{ \begin{matrix} O \\ (O.C^7H^5O)^4 \\ O \end{matrix} \right. \\ C^6H^4 \left\{ CHO \right. \end{matrix}$$

durch secundäre Producte gebräunt und schwer zu reinigen. Es ist in Weingeist und in Aether löslich, dagegen kaum in Wasser. Mit Salzsäure in geschlossenem Rohr erhitzt, wird sämmtliches Benzoyl als Benzoësäure ausgeschieden, welche den Röhreninhalt beim Erkalten zu einer Masse langer Nadeln erstarren lässt.

Chloracetyl zersetzt das Helicin schon bei gewöhnlicher Temperatur. Lässt man die Einwirkung 24 Stunden andauern, erwärmt dann kurze Zeit auf etwa 60° und versetzt mit Aether, so löst dieser den grössten Theil auf. Man erhält in dieser Weise sogleich das

$$\textit{Tetracetylhelicin} \quad \begin{matrix} C^6H^7 \left\{ \begin{matrix} O \\ (O.C^2H^3O)^4 \\ O \end{matrix} \right. \\ C^6H^4 \left\{ CHO \right. \end{matrix}$$

welches aus Weingeist in glänzenden Prismen krystallisirt. Ein kleiner Theil des Helicins wird nicht umgewandelt und bleibt beim Ausziehen mit Aether ungelöst zurück. Secundäre Producte treten nicht auf. Das Tetracetylhelicin bildet beim Kochen mit absolutem Alkohol Essigäther. Beim Kochen mit Wasser und Magnesia wird sämmtliches Acetyl leicht als Magnesiumacetat erhalten, eine Reaction, welche zur directen quantitativen Analyse diente.

Wasserstoffaddition habe ich bei den beiden letzteren Verbindungen noch nicht versucht; sie wird sehr wahrscheinlich auch bei diesen gelingen. Von den vielen, dem Populin analogen Körpern, welche diese Reaction voraussehen lässt, werde ich später einige genauer beschreiben.

Bezüglich der Gruppe (CHO) des Salicylantheils der Helicinderivate habe ich bereits dargethan, dass sie noch der Einwirkung organischer Monamine (Anilin, Toluidin, Amylamin) zugänglich ist. Sollte sich dasselbe auch noch für die aldehydische Gruppe des Glycoseantheils herausstellen, so würden diese Versuche zur künstlichen Bildung von Verbindungen führen, wie sie in dieser Complication bisher

nicht erhalten wurden. Ich behalte mir vor später Weiteres in dieser Hinsicht mitzutheilen.

Ich füge hier noch bei, dass Helicin sich direct mit Essigsäure-Anhydrid verbindet. Beim Sieden mit Bittermandelöl entsteht eine krystallinische Verbindung, welche ich noch nicht analysirt habe.

Die Ueberführung des Helicins in Salicin, welche Lisenko (diese Zeitschr. 1864, 577) unter Anwendung von Natriumamalgam ausgeführt hat, ist mir auch mittelst Zink und Schwefelsäure gelungen.

Florenz, im November 1868.
Istituto superiore.

Ueber das Rhodium.

Von R. Bunsen.

(Ann. Ch. Pharm. 146, 265.)

I. *Darstellung des reinen Metalls.* Bei der fabrikmässigen Verarbeitung der Platinerze werden die das Platin begleitenden Metalle vorzugsweise in folgenden drei Producten abgeschieden: 1. den Erzrückständen, welche in Königswasser unlöslich und reich an Osmium und Iridium, daher auf diese zu verarbeiten sind; 2. in dem durch Schlemmen dieser Erzrückstände erhaltenen Osmiridium, das am vortheilhaftesten zur Rutheniumbereitung dient; 3. in den Mutterlaugenrückständen, die aus der von Platin befreiten Königswasserlösung durch Reduction mit Eisen abgeschieden werden und reich an Palladium und Rhodium sind.

Verf. hat Material der letzteren Art, stammend aus der Petersburger Münze, verarbeitet; zu den einzelnen Darstellungen wurde jedesmal ein Kilogramm verwendet. Diese Petersburger Rückstände enthalten alle Platinmetalle ausser Osmium, sind verhältnissmässig reich an Rhodium. Das bisher angewandte, von Wollaston angegebene Verfahren zur Trennung des Rhodiums vom Iridium beruht auf der Löslichkeit des Kalium- oder Ammoniumdoppelsalzes des Rhodiumsesquichlorids in Chlorammonium. Verf. hat gefunden, dass das Kalium-Iridiumbichlorid von einer mit Rhodiumsalz gesättigten Salmiak- oder Chlorkaliumlösung in erheblicher Menge aufgenommen wird, und folgert daraus, dass das bisher für das reinste Rhodium gehaltene Metall, welchem Berzelius und Claus das Atomgewicht 52 zuschrieben, wohl noch Iridium enthalten musste; Verf. hat daher die Untersuchung des Rhodiums wieder aufgenommen.

1. *Abscheidung des Platins oder Palladiums.* Bei den fraglichen Rückständen können Platin und Palladium nicht durch Königs-

wasser von dem in letzterem unlöslichen Rhodium, Iridium und Ruthenium getrennt werden, weil letztere theilweise in fein vertheiltem Zustande oder als Sesquioxydhydrate vorhanden, daher in Königswasser löslich sind; auch lässt sich der beim Behandeln mit Königswasser bleibende Rückstand sehr schwer filtriren. Wird dagegen das ursprüngliche Material mit $^1/_3$ bis $^1/_2$ seines Gewichtes Salmiak gemengt, dann in einem hessischen Tiegel bis zur *völligen* Verflüchtigung des Salmiaks so lange geglüht, bis sich nur noch Dämpfe von Chloreisen zeigen, so werden die nicht zur Platingruppe gehörigen Metalle theilweise in Chlorüre verwandelt, Iridium, Rhodium und Ruthenium unlöslich gemacht, und die im Rohmaterial enthaltene schleimige Kieselsäure in leicht filtrirbare pulverförmige übergeführt. Wird die geglühte Masse mit ihrem 2—3fachen Gewicht roher käuflicher Salpetersäure bis zur Syrupsconsistenz in einer grossen Porcellanschale eingedampft, so liefern die aus dem Salmiak erzeugten Chlorverbindungen vollkommen soviel Salzsäure, als zur Lösung des Platins zu Bichlorid ausreicht, und das noch vorhandene metallische Kupfer und Eisen wirken auf das gelöste Palladium gerade noch so weit reducirend ein, dass es nicht als Bichlorid, sondern als durch Chlorkalium nicht fällbares Monochlorid in der Lösung bleibt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Filtriren wird deshalb durch Sättigen mit Chlorkalium der grösste Theil des Platins sogleich als schon sehr reines hellgelbes Chlorplatinkalium gefällt, welches zuerst mit Chlorkaliumlösung, dann mit Spiritus zu waschen ist; letzterer wird nicht mit der Lösung vereinigt. Die Platinfällung wog 62 Grm. Die vom Niederschlag befreite Flüssigkeit wird in eine grosse verschliessbare Flasche gebracht, die sie nur zur Hälfte anfüllen darf; wird dann Chlor eingeleitet, bis bei heftigem Schütteln keine Abrorption desselben mehr bemerbar ist, so scheidet sich alles Palladium als zinnoberrothes Kaliumpalladiumbichlorid ab, verunreinigt mit etwas Platin, Rhodium und Iridium; dasselbe wog 157 Grm. Die Flüssigkeit, aus der die genannten Fällungen gewonnen waren, wurden mit Salzsäure bis beinahe zur Trockne eingedampft, dann soviel Wasser zugesetzt, dass beim Zerreiben mit einem Pistill das Chlorkalium und die übrigen löslichen Salze eben gelöst wurden; es blieb ein schmutzig chamoisgelber Niederschlag, der filtrirt, mit Natronlauge und einigen Tropfen Alkohol kurze Zeit gekocht, mit Salzsäure bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages versetzt, nach dem Sättigen der filtrirten Lösung mit Chlorkalium noch 13,5 Grm. chemisch reines Kaliumplatinchlorid gab. Die Mutterlauge davon enthält nur noch Kupfer, keine Platinmetalle mehr.

Der zinnoberrothe Palladiumniederschlag wurde in kochendem Wasser gelöst, wobei schon ein Theil des Palladiumbichlorids unter Chlorentwicklung zu Chlorür wird. Nach dem Eindampfen mit 60 Grm. Oxalsäure und Wiederauflösen in Chlorkaliumlösung blieben 42 Grm. eigelbes fast völlig reines Kaliumplatinbichlorid zurück, die wie früher gewaschen wurden. Das braune Filtrat setzte, nachdem es im Wasserbad etwas eingedampft war, beim Erkalten 19 Grm. lauchgrüne grosse und sehr

schön ausgebildete durchsichtige Krystalle von Kaliumpalladiumchlorür ab, gemengt mit etwas Chlorkalium, aber völlig frei von andern Platinmetallen. Die Mutterlauge mit Natronlauge vorsichtig neutralisirt gab einen geringen Niederschlag von Eisenoxyd und Kupferoxyd, der entfernt wurde. Zusatz von Jodkalium scheidet dann alles Palladium als Jodür ab. Da Jodpalladium in Jodkalium löslich ist, so ist ein Ueberschuss sorgfältig zu vermeiden; dies ist leicht zu erreichen, wenn man von Zeit zu Zeit mit einem capillaren Glasfaden vom äussersten Rande der Flüssigkeit[1]) ein Tröpfchen zur Prüfung aufsaugt: so lange die Fällung unvollendet ist, erscheinen die Tröpfchen auf weisser Unterlage braun; ist sie gerade vollendet, so sind sie farblos, beim kleinsten Ueberschuss von Jodkalium ist die Flüssigkeit wieder weinroth. Das Jodpalladium wog 77 Grm. Eine Probe hinterliess beim Glühen reines Palladium, leicht löslich in Salpetersäure. Will man das zur Fällung verbrauchte Jod als reine Jodwasserstoffsäure wieder gewinnen, so bringt man das Jodpalladium in eine tubulirte Retorte, deren Hals senkrecht nach unten ausgezogen ist und in einer Flasche dicht über einer Wasserschicht mündet, leitet durch ein mit Asbest umwickeltes, n den Tubulus fest eingestecktes und mit Gyps eingekittetes Zuleitungsrohr aus einem Döbereiner'schen Entwicklungsapparat einen langsamen Wasserstoffstrom über die im Retortenbauch befindliche Jodverbindung, und erhitzt dabei die in einem Magnesiabade (siehe unten) befindliche Retorte mit einer Dreibrennerlampe so stark, dass in die Vorlage fast nur Jodwasserstoff und nur sehr wenig überschüssiger Wasserstoff eintritt. Das so reducirte Metall hält wenig Palladiumsubjodür hartnäckig zurück, muss daher noch einmal kurze Zeit in einem Wasserstoffstrom stark erhitzt werden.

Die Mutterlauge des so auf Platin und Palladium verarbeiteten zinnoberrothen Niederschlags wird mit wenig Jodkalium zur Trockne verdampft; dabei scheidet sich etwa vorhandenes Jodrhodium und Jodiridium aus, die man in Königswasser löst und mit der Lösung der Hauptmenge des Rhodiums und Iridiums vereinigt, deren Gewinnung im Folgenden beschrieben wird.

2. *Trennung des Rutheniums und Abscheidung des Iridiums und Rhodiums.* Der Rückstand, welcher von einem Kilogramm des Rohmaterials nach Behandlung mit Salpetersäure zurückblieb, wog 0,4 Kilogrm. Hess extrahirt daraus die Platinmetalle durch Schmelzen mit Zink, was aber nur sehr unvollkommen und mit erheblichen Verlusten gelingt. Verf. wendet ein Verfahren an, welches sich auf das Verhalten des Zinks zum Chlorzink gründet. Schmilzt man nämlich ein Stückchen Zink im Porcellantiegel, so überzieht es sich mit einer Oxydhaut, welche selbst beim Untertauchen die Benetzung eines zugesetzten Platinmetalls durch das geschmolzene Zink verhindert. Streut man aber einige Körner Salmiak auf das Zink, so bildet sich

1) Dieser Kunstgriff gestattet, fast jeden Bestandtheil einer Flüssigkeit, der einen unlöslichen Niederschlag giebt, rasch volumetrisch zu bestimmen.

Ammoniak, Wasserstoff und Chlorzink, welches letztere die Oxydschicht augenblicklich zu basischem Chlorid auflöst; ist das Chlorzink mit Zinkoxyd gesättigt, so erscheint die Oxydschicht wieder, verschwindet aber durch neues Aufstreuen von Salmiak sofort wieder. Das Zink gleicht dabei an Glanz und Beweglichkeit ganz dem reinen Quecksilber und theilt mit diesem die Eigenschaft, dass kleine Tropfen sich bei der leisesten Berührung sogleich vereinigen, sowie dass es viele andere Metalle augenblicklich benetzt, und wenn dieselben Zinklegirungen bilden, rasch auflöst. Bei dem Aufstreuen des Salmiaks tritt in Folge des vom Zink abgeschiedenen Ammoniaks und Wasserstoffs ein ruhiges Aufwallen des Chlorzinks ein; viele Oxyde und Chloride, namentlich die der Platinmetalle werden in dem diese reducirenden Gase enthaltenden Chlorzink rasch reducirt und vom Zink aufgelöst, können daher leicht von allen Substanzen, die vom Zink weder reducirt noch gelöst werden, getrennt werden. Osmiridium wird z. B. schon bei einer Temperatur, die wenig über dem Schmelzpunct des Zinks liegt, nach einigen Minuten von dem Zinkregulus vollständig aufgenommen, besonders wenn man denselben durch geeignete Bewegung in Rotation versetzt; die Gebirgsart bleibt im Chlorzink. Hebt man den eben erstarrten Regulus aus dem noch heissflüssigen Chlorzink heraus, und spült ihn sammt dem Tiegelinhalt in eine Porcellanschale mit soviel Essigsäure ab, dass alles basische Chlorzink gelöst wird, so kann die Gebirgsart filtrirt und quantitativ bestimmt werden. Der Tiegel leidet dabei nicht, während er meist springt, wenn man den Regulus darin erkalten lässt. Abgespritzte Metalltröpfchen finden sich nicht in der Schmelze. Man wendet auf 1 Thl. der zu erwartenden Platinmetalle 20 bis 30 Thl. Zink an, damit die gebildete Legirung nicht zu strengflüssig wird, und die Temperatur möglichst niedrig und unter dem Kochpunct des Chlorzinks bleiben kann. — Zur Extraction der zuvor mit Salpetersäure behandelten Platinrückstände glüht man den 0,4 Kilogrm. wiegenden Rückstand schwach mit etwas Salmiak, trägt ihn dann in 3—3,5 Kilogrm. käufliche Zinkabfälle, die unter einer Chlorzinkschicht in einem 2 Liter fassenden hessischen Tiegel unter zeitweisem Zusatz von Salmiak geschmolzen sind, und erhält die Temperatur 2 bis 3 Stunden lang wenig über dem Schmelzpunct der sich bildenden Legirung, indem man stets etwas trocknen Salmiak zufügt, sobald die Schmelze zähflüssig wird. Der Inhalt des erkalteten Tiegels besteht aus 3 Schichten: die oberste, leicht durch einen Hammerschlag zu entfernende, enthält keine Platinmetalle; die zweite, sehr unbedeutende, enthält in der Chlorzinkschlacke einige poröse Brocken einer schwer schmelzbaren Legirung von Zink mit Platinmetallen; die unterste ist der sehr schön krystallisirte Regulus. Die zweite Schicht wird gröblich pulverisirt, mit Wasser aufgeweicht, dann die metallischen Brocken abgeschlämmt. Sie werden mit dem Hauptregulus vereinigt und mit diesem zur völligen Reinigung nochmals unter Salmiakzusatz mit 0,5 Kilogrm. Zink umgeschmolzen, in Wasser granulirt und die Granalien in roher rauchender Salzsäure gelöst, was unter stürmischer Gasentwicklung ge-

schieht und kaum $1/2$ Stunde in Anspruch nimmt. Das Chlorzink wird zur nächsten Aufschliessung benutzt. Die als schweres Pulver abgeschiedenen Platinmetalle sind leicht durch Decantation zu waschen, enthalten aber noch erhebliche, sowohl aus dem Zink als aus dem Rohmaterial stammende Mengen von Blei, Kupfer, Eisen und Spuren von Zink. Salpetersäure oder Königswasser löst die Platinmetalle theilweise auf, verwandelt sie theilweise in unlösliche, sehr schwer zu filtrirende und auszuwaschende Oxyde. Dagegen lösen sich beim Digeriren mit Salzsäure die Verunreinigungen der Platinmetalle fast vollständig, nicht nur Eisen und Zink, sondern auch Blei und Kupfer und zwar unter Wasserstoffentwicklung. Diese Erscheinung rührt von den electrischen Strömen her, die in der Flüssigkeit von den electropositiven Metallen zu den negativen Platinmetallen gehen. Man kann dies leicht darthun, wenn man ein Kupferblech in auf 100° erhitzte Salzsäure legt und dann einige Tropfen Iridiumlösung zugiebt; die Wasserstoffentwicklung und Lösung des Kupfers beginnt, sobald sich Iridium auf demselben abscheidet. Wie sehr die Auflösung vieler Metalle dadurch gesteigert wird, zeigen folgende mit mässig concentrirter Salzsäure angestellte Versuche. Die zweite Columne giebt das Wasserstoffvolum, welches die Metalle der ersten Columne bei gleicher Oberfläche und bei 100° in 20 Minuten für sich entwickeln; die dritte Columne, die Wasserstoffmengen, welche sie ceteris paribus nach Zusatz von Chloriridiumkalium entwickeln.

I	II	III
Palladium	0,0	1,5
Kupfer	0,0	18,4
Blei	23,5	58,0
Nickel	70,8	242,4
Zinn	80,0	920,0
Cadmium	9,1	1040,0

Das aus dem Zinkregulus abgeschiedene, abwechselnd mit Salzsäure und Wasser digerirte Metallgemenge besteht wesentlich aus Rhodium und Iridium, daneben enthält es mehr oder weniger von den ursprünglich vorhandenen Platinmetallen und Spuren von Blei, Kupfer, Eisen und Zink. Es bildet ein feines staubiges schwarzes Pulver und wog mit Einschluss der aus der Tiegelmasse stammenden Sandkörner 65 Grm. (ein Kilogrm. Rückstände von anderen Stellen der Petersburger Vorräthe gaben über 120 Grm.). Das Pulver explodirt schwach mit Feuererscheinung bei mässigem Erhitzen. Das geglühte erkaltete Pulver mit noch nicht explodirtem kaltem in Berührung gebracht, bewirkt augenblicklich Verpuffung des letzteren. Geht die Explosion durch Erhitzen in einer zugeschmolzenen luftleeren oder mit Kohlensäure gefüllten Glasröhre vor sich, so entwickelt sich weder Wasserstoff, noch Chlor, noch Stickstoff, noch Sauerstoff, noch Wasserdampf. Da keine andere Gase vorhanden sein können, so schreibt Verf. die Explodirbarkeit einem allotropen Zustand zu, in dem einzelne oder alle aus dem Zink abgeschiedenen Metalle sich befinden.

Das Metallpulver wird mit der 3 — 4 fachen Menge fein pulverisirten, wasserfreien Chlorbaryums innig gemengt und in einem Chlorstrom auf eine Temperatur erhitzt, die noch kein Entweichen des Gases gestattet. Zum Erhitzendienen kupferne Blechkapseln (Fig. 1), die mit dem Schieber (Fig. 2) geschlossen werden (und dann wie Fig. 3 aussehen). In die Blechkapseln, deren man 5 bis 6 gleichzeitig hintereinander anwendet, werden gewöhnliche Kochkölbchen von 160 bis 250 Cc. Inhalt, welche

Fig. 1  Fig. 2  Fig. 3 

mit der Chlorbaryummischung zur Hälfte gefüllt sind, eingelegt und zwar so, dass der Kolbenhals wagerecht aus der Oeffnung *a* hervorragt, dann die Kolben ringsum mit Magnesia umgeben. Die Kolben sind mit doppelt durchbohrten Kautschuckstöpseln geschlossen; das durch die eine Durchbohrung gehende Glasrohr, welches das Chlor zuführt, mündet am Boden des Kolbens, das Austrittsrohr, durch welches das Gas in den nächsten Kolben gelangt, mündet dicht unter dem Stöpsel. Die Glasröhren sind ausserhalb des Stöpsels mit Kugeln zur Aufnahme von Feuchtigkeit versehen. Man leitet durch sämmtliche Kolben einen lebhaften, aber nicht stürmischen gut getrockneten Chlorstrom, erhitzt, sobald alle atmosphärische Luft verdrängt ist, jede Kupferkapsel durch einen Dreibrenner und unterhält die Chlorentwicklung etwa 3 Stunden lang, was durch ein kleines, gleich anfangs in geeigneter Dimension entzündetes Flämmchen fast ohne weitere Beaufsichtigung geschehen kann. Das Chlor tritt zuletzt in eine mit Holzkohle und festem Kalkhydrat gefüllte Condensatorflasche, wird aber anfangs sehr vollständig absorbirt. Die Aufschliessung kann als beendet betrachtet werden, wenn eine successiv im Hals der auf einander folgenden Kolben auftretende Sublimation von Eisenchlorid in allen Kolben ungefähr gleiche Stärke und Beschaffenheit zeigt. Nach dem Auseinandernehmen des Apparats wischt man diese Sublimation mit Fliesspapier weg. Die aufgeschlossene Masse ist dunkelrothbraun, nur wenig zusammengesintert, löst sich in wenig Wasser unter lebhafter Erhitzung. In 6 Kölbchen, die 6—8 mal benutzt werden können, lassen sich 100 bis 120 Grm. der Platinmetalle auf einmal aufschliessen. Der unaufgeschlossene Rückstand wog 13,7 Grm., nach Reduction mit Wasserstoff 11,4 Grm. Mit Zink wurden daraus 4,5 Grm. Platinmetalle, die in Salpetersäure unlöslich waren und alles im Rohmaterial vorhandene Rutheium enthielten, extrahirt. Demnach waren von den 65 Grm. Platinmetallen in 3 Stunden 61,5 Grm. aufgeschlossen durch einen Chlorstrom, bei dessen Erzeugung sich nur 415 Grm. 85 proc. Pyrolusit in Salzsäure gelöst hatten.

Die filtrirte Lösung der aufgeschlossenen Masse enthält ausser

Rhodium und Iridium hauptsächlich noch Kupfer, Blei, Eisen, Zink und kleine Mengen der übrigen Platinmetalle. Man fällt aus der kochenden Flüssigkeit allen Baryt genau durch Schwefelsäure aus, scheidet sodann aus der Lösung die Platinmetalle durch Wasserstoffgas ab. Man bringt dazu die etwa 1 Liter betragende Flüssigkeit in einen 2 Liter fassenden Kolben, kocht eine Zeit lang und verdrängt den Wasserdampf nach Entfernung der Lampe durch einen raschen Wasserstoffstrom der aus einem Döbereiner'schen Apparat eintritt und durch ein dicht über der Flüssigkeitsschicht mündendes Ableitungsrohr wieder austritt, welches letztere geschlossen wird, sobald die Luft aus dem Kolben verdrängt ist. Die Temperatur des während der ganzen (bei 100 Grm. Platinmetallen 5—6 Tage dauernden) Reduction mit dem Döbereiner'schen Apparat verbundenen Kolbens wird constant nahe unter 100° erhalten, am besten durch ein Wasserbad mit constantem Niveau. Zuerst scheidet sich hauptsächlich Platin und Palladium ab, dann überwiegt das Rhodium, die letzten Antheile sind besonders reich an Iridium. Hat die Flüssigkeit eine grünlich-gelbe Farbe angenommen, so enthält sie nur noch etwas Iridium, welches am besten durch Abdampfen des Kolbeninhalts, Glühen mit Soda und Kochen der ausgelaugten Schmelze mit Königswasser gewonnen und späteren Aufschliessungen mit Chlorbaryum zugesetzt wird. Die Reduction wird noch beschleunigt, wenn man die frei werdende Salzsäure von Zeit zu Zeit durch Eindampfen der Flüssigkeit entfernt; zur Vermeidung von Explosionen ist der Wasserstoff vor Zutritt der Luft durch Wasserdampf oder Kohlensäure zu entfernen. Aus den in glänzenden Flittern, Blechen und Dendriten abgeschiedenen Platinmetallen zieht Königswasser Platin und Palladium nebst etwas Rhodium und Iridium aus; die beiden ersteren werden nach der oben beschriebenen Methode getrennt, die letzteren durch anhaltendes Kochen mit Jodkalium aus der Mutterlauge gefällt, und die Lösung ihrer Jodverbindung in Königswasser mit den später zu erhaltenden Lösungen vereinigt. — Die durch Königswasser nicht gelösten, theilweise oxydirten Platinmetalle werden nahe unter der Glühhitze durch Wasserstoff reducirt und durch Aufschliessen mit Chlorbaryum im Chlorstrom wieder in Chlorverbindungen verwandelt; aus deren Lösung werden die letzten Spuren von Platin und Palladium durch Kochen mit Natron und Fällen mit Chlorkalium und Jodkalium entfernt. Im Filtrat bleibt nur noch Iridium und Rhodium zu trennen. Die braunrothe Flüssigkeit wird mit Salzsäure eingedampft, filtrirt, mit einem grossen Ueberschuss von saurem schwefligsaurem Natron mehrerer Tage kalt stehen gelassen. Dabei scheidet sich sehr langsam das Rhodium als citrongelbes, später heller werdendes schwefligsaures Natrondoppelsalz ab, während die Lösung gelb und schliesslich fast farblos wird. Der gut gewaschene Niederschlag enthält fast reines Rhodium. Beim Erwärmen des Filtrats im Wasserbad scheidet sich wieder ein gelblich weisser Niederschlag ab, hauptsächlich aus dem nämlichen Rhodiumsalz bestehend aber gemengt mit mehr oder weniger des entsprechenden Iridiumsalzes.

Beim Eindampfen des Filtrats von diesem Niederschlag auf ein kleines Volum im Wasserbad scheidet sich noch ein sehr langsam sich absetzender flockiger weisslich-gelber Niederschlag ab, der fast nur Iridium nebst geringen Spuren von Rhodium enthält; daneben aber bilden sich schwere, zu Boden fallende Krystallschuppen, die sich leicht durch Abschlämmen und Decantiren sondern lassen. Sie wogen 16 Grm., zeigen im Allgemeinen die Reactionen der Iridiumverbindungen, dabei aber einige ganz besondere Eigenthümlichkeiten; Verf. wird untersuchen, ob ein neues Metall darin enthalten ist. Die durch schwefligsaures Natron in der Kälte und Wärme erhaltenen Niederschläge wogen mit Ausschluss jener 16 Grm. 99,5 Grm.; die Mutterlaugen enthielten nur mehr Spuren von Platinmetallen. Zur Scheidung des Iridiums vom Rhodium trägt man die gelben Niederschläge in kleinen Portionen in concentrirte, in einem Platintiegel erhitzte Schwefelsäure ein, bis die schweflige Säure entwichen ist, erhitzt den Tiegel im Sandbad bis zur Verflüchtigung aller freien Schwefelsäure und zur Bildung von saurem schwefelsaurem Natron und kocht mit Wasser aus. Schwefelsaures Iridium löst sich mit tief chromgrüner Farbe, während ein Doppelsalz von schwefelsaurem Rhodium und schwefelsaurem Natrium als fleischrothes schweres Pulver zurückbleibt, welches mit Wasser und Königswasser auszukochen und durch Decantation zu waschen ist. Dieses Doppelsalz wog 33,2 Grm.; es ist in Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unlöslich, kann bis über 250° ohne Veränderung erhitzt werden und zerfällt beim Glühen in metallisches Rhodium und Natriumsulfat. — Die ersten durch schwefligsaures Natron in der Kälte erhaltenen Niederschläge geben bei dieser Behandlung das Rhodium sogleich sehr rein; die späteren liefern ein noch Iridium enthaltendes Rhodium. Man sammelt daher die letzteren, durch ihre etwas bräunliche Farbe erkennbaren, bei Behandlung mit Schwefelsäure erhaltenen Producte für sich, scheidet daraus das Rhodium durch Glühen ab, schliesst es wieder mit Chlorbaryum im Chlorstrom auf und reinigt es nochmals auf die angegebene Weise. — Die grüne Iridiumlösung wird zuerst in einer Platinschale über freiem Feuer, dann im Porcellantiegel in einem kleinen Sandbad von überschüssiger Schwefelsäure befreit, und endlich der Porellantiegel in einem hessischen Tiegel starkem Kohlenfeuer ausgesetzt, wodurch sich neben neutralem Natriumsulfat Iridiumsesquioxyd bildet, welches beim Auskochen der Schmelze als schwarzes Pulver zurückbleibt; es wog 9,1 Grm. Sämmtliche bei diesem Verfahren abfallende Rückstände und Mutterlaugen enthalten nur unerhebliche Spuren von Platinmetallen. — Ueber das Rhodium und seine Verbindungen wird Verf. später berichten.

Ueber Butyryl-Salicylwasserstoff und Butyryl-Cumarsäure.

Von W. H. Perkin.

(Chem. Soc. J. 6, 472, Nov. 1868.)

1. *Butyryl-Salicylwasserstoff.* Eine Lösung von Buttersäure-Anhydrid in wasserfreiem Aether wurde 2—3 Tage mit der äquivalenten Menge von Natrium-Salicylwasserstoff in Berührung gelassen, dann von buttersaurem Natrium abfiltrirt, mit einer kleinen Menge einer verdünnten Sodalösung geschüttelt, über wasserfreiem kohlensaurem Natron getrocknet und darauf destillirt. Nachdem der Aether übergegangen war, stieg die Temperatur, aber es konnte kein constanter Siedepunct beobachtet werden. Die grösste Menge ging bei 260 - 270° über und wurde gesondert aufgefangen. Die Analyse ergab für dieses Product die Formel $C_{11}H_{12}O_3 = HC_7H_4(C_4H_7O)O_2$. Der Butyryl-Salicylwasserstoff ist ein nach Buttersäure und Salicylwasserstoff riechende, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss lösliches Oel. Mit sauren schwefligsauren Alkalien scheint es sich in Buttersäure und Salicylwasserstoff zu zersetzen, von denen sich letzterer mit dem sauren schwefligsauren Alkali verbindet. Concentrirte Kalilauge zersetzt ihn augenblicklich unter bedeutender Temperaturerhöhung in buttersaures Kali um und Kalium-Salicylwasserstoff.

Wird ein Gemisch von Butyryl-Salicylwasserstoff und Essigsäure-Anhydrid einige Stunden in einer zugeschmolzenen Röhre auf 140—150° erhitzt, so färbt es sich schwach braun und lässt man das entstandene Product 1—2 Tage mit Wasser in Berührung, so scheiden sich Krystalle ab, welche der Verf. als identisch erkannte mit der früher von ihm dargestellten Verbindung des Acetyl-Salicylwasserstoffs mit Essigsäure-Anhydrid (diese Zeitschr. N. F. 4, 428). Die Reaction verläuft demnach nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CO,H \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ Bu \end{matrix}\right\}O \end{matrix} + 2\left.\begin{matrix} Ac \\ Ac \end{matrix}\right\}O = \left(\begin{matrix} CO,H \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ Ac \end{matrix}\right\}O \end{matrix} + \left.\begin{matrix} Ac \\ Ac \end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix} Ac \\ Bu \end{matrix}\right\}O.$$

Bei der Destillation für sich scheint der Butyryl-Salicylwasserstoff kein Cumarin zu liefern, kocht man ihn aber mit einer Mischung von Buttersäure-Anhydrid und buttersaurem Natrium eine kurze Zeit, wäscht mit Wasser und destillirt dann, so erstarrt das letzte Drittel des Destillates beim Erkalten. Durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man daraus reines Butyryl-Cumarin.

2. *Butyryl-Cumarsäure.* Butyryl-Cumarin löst sich in siedender wässeriger Kalilauge. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich eine ölige Schicht ab, die beim Erkalten zu einer harten Masse erstarrt, von der man die alkalische Flüssigkeit leicht abgiessen kann. Dieser Körper ist augenscheinlich eine Verbindung von 1 Mol. des Cumarins mit 1 Mol. Kalihydrat. Erhitzt man ihn in einer Schale, so schmilzt

er, siedet auf, wird dann mehr breiartig und schaumig und verwandelt sich in eine weiche Masse, welche sich in Wasser vollständig löst. Salzsäure scheidet aus dieser Lösung eine weisse Krystallmasse ab, die durch Auflösen in Ammoniak von etwas unzersetztem Cumarin befreit und darauf wieder durch Säure gefällt wurde. Das so erhaltene Product enthielt doch noch Spuren von Butyrylcumarin, von denen es aber durch Digestion mit Chloroform, worin der neue Körper sehr schwer löslich ist, getrennt werden kann. Die Analyse der aus verdünntem Alkohol krystallisirten Verbindung ergab die Formel $C_{11}H_{12}O_3$. Die Butyryl-Cumarsäure krystallisirt in flachen, glänzenden Prismen, die bei ungefähr 171° unter geringer Zersetzung schmelzen. Sie ist ausserordentlich leicht löslich in Alkohol und Aether, aber schwierig in Wasser und Chloroform und giebt mit Eisenoxydsalzen keine farbige Reaction. Das *Natriumsalz* ist krystallinisch und sehr leicht löslich. Das *Silbersalz* $C_{11}H_{11}AgO_3$ ist ein hellgelber Niederschlag, der nach kurzer Zeit fast weiss und krystallinisch wird. Es ist etwas löslich in Wasser und schwärzt sich bei 100°. — Die Lösung des Ammoniumsalzes hinterlässt beim Verdunsten die freie Säure.

Ueber die Verbrennungsproducte des Schiesspulvers unter verschiedenem Druck.

Von N. Fedorow.
Artillerie-Oberst.

Die angeregte Frage ist bis jetzt nicht endgültig entschieden. Während Craig (Dingler's polyt. Journ. 161, 462) vermuthet, dass bei verschiedenem Druck verschiedene Resultate erhalten werden, schliesst v. Karolyi (Pogg. Ann. 118, 563) aus seinen Versuchen, dass die Verbrennungsproducte des Pulvers von der Art der Verbrennung wenig abhängig ist. Meine Beobachtungen widersprechen dem ganz entschieden und bestätigen die Vermuthung Craig's.

Den *Pulverrückstand* bereitete ich mir durch Abfeuern einer in eine 4 Fuss lange Glasröhre eingefügten Pistole, und durch Abfeuern einer kupfernen 9-pfünder Kanone, wobei zu jedem Schuss 3 Pfund (russ.) Pulver benutzt wurde.

Zusammensetzung des *Pulvers* und der *Kohle* im Pulver:

KNO_3	74,175	C	72,5
C	14,835	H	2,9
S	9,890	O	22,3
H^2O	1,100	Asche	2,3
	100,000		100,0

Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, von C und S abfiltrirt und das Filtrat mit *Cadmiumcarbonat* mehrere Tage lang geschüttelt. Aus dem Schwefelgehalt des CdS wurde der S-Gehalt des K_2S berechnet, was zu viel schärferen Resultaten führt, als das von Bunsen

und **Schischkoff** zu diesem Behuf verwendete Kupferoxyd. — Das *unterschwefligsaure Kalium* wurde durch Fällen mit $AgNO_3$ bestimmt, das KCNS colorimetrisch (nach **Bunsen**), das Kaliumcarbonat durch Fällen mit $MnCl_2$ und Wägen des Mn_3O_4. Der *Salpetergehalt* ergab sich aus der Differenz.

Die im Folgenden mitgetheilten Analysen sind das Mittel mehrerer gut unter sich übereinstimmender Resultate.

Zusammensetzung des auf 100 Thl. Trockensubstanz berechneten Pulverrückstandes:

	Blind geladen mit 0,75 Grm.		1,5 Grm.		Kanonenschuss mit 3 Pfd. Ladung.	
K_2SO_4	48,25	47,61	40,83	43,28	15,00	15,15
K_2CO_3	23,44	24,13	30,96	31,90	37,00	36,20
$K_2S_2O_3$	16,53	17,03	19,32	17,74	8,28	7,44
K_2S	0,97	0,54	2,49	1,67	38,18	39,55
KNO_3	5,81	5,66	2,79	1,73	—	—
KCNS	0,54	0,54	0,56	0,56	0,33	0,33
S	0,38 }	4,49	3,05	0,22	0,09	0,09
C	4,08 }			2,90	—	1,02
Sand, CuO	—	—	—	—	0,82	0,22
$(NH_4)_2CO_3$		Spuren			—	—

Aus diesen Analysen ergiebt sich unzweifelhaft, dass bei Vergrösserung der Ladung eine vollständigere Zersetzung des Pulvers eintritt. Je höher der Druck bei der Verpuffung, desto weniger unzersetztes Pulver ($KNO_3 + C + S$) befindet sich im Rückstand, desto mehr enthält Letzterer an K_2S und K_2CO_3. In gleichem Maasse verringert sich der Gehalt an K_2SO_4. Bei hohem Druck nimmt auch die Menge von $Na_2S_2O_3$ ab.

Wie eine Vermehrung des Druckes, so wirkt auch eine verlangsamte Verbrennung, wie man eine solche durch Zusatz von Fetten bewirken kann. Bei einer blinden Ladung mit 1,5 Grm. eines Gemenges von 100 Thl. Pulvermehl und 0,5 Thln. Stearinsäure wurde ein Rückstand erhalten, von folgender Zusammensetzung: K_2SO_4 = 31,57; $K_2S_2O_3$ = 22,25; K_2CO_3 = 39,09; K_2S = 2,01; KCNS = 0,74; C = 4,02; S = 0,32. Die Menge an $K_2S_2O_3$ hat also *zu*-und die von K_2SO_4 *ab*genommen.

Bei den Versuchen in der Kanone lieferten 100 Thl. wasserfreien Pulvers 49,61 Thl. trocknen Rückstand. Hieraus lässt sich durch Rechnung finden, dass 1 Grm. Pulver in diesem Falle 0,039 Grm. Wasserdampf und 258,7 Cc. Gase (= 82,6 Cc. N + 162,1 Cc. CO_2 + 14 Cc. SO_2 und O) liefern wird. Daher geht also fast aller Kohlenstoff in CO_2 über und es wird folglich beim Verbrennen unter Druck die Temperatur eine höhere sein, als beim Verbrennen kleiner Mengen unter gewöhnlichen Bedingungen.

Meine Versuche gestatten es die Theorie des Schiesspulvers in anderer Weise zu definiren, als es nach dem Vorgange **Bunsen** und **Schischkoff's** bisher angenommen wurde.

1. Beim Verbrennen des Pulvers finden mehrere aufeinanderfol-

gende Reactionen statt. Zunächst entzündet sich der Schwefel, es bildet sich K_2SO_4. Der überschüssige Sauerstoff verbrennt einen Theil der Kohle zu CO_2. Letztere entweicht mit dem N, während die überschüssige Kohle das K_2SO_4 zu K_2CO_3, $K_2S_2O_3$ und CO_2 (oder CO) reducirt. Also:

$$\text{I.}\quad 2KNO_3 + S + C = K_2SO_4 + N + CO_2$$
$$\text{II.}\quad 2K_2SO_4 + 2C = K_2S_2O_3 + K_2CO_3 + CO_2.$$

Enthält das Pulver nicht die der Normal-Zusammensetzung $2KNO_3 + S + 3C$ entsprechende Menge Schwefel, wie z. B. das russische oder das von Schischkoff und Bunsen benutzte Jagdpulver, bildet sich in der 1. Reaction neben K_2SO_4 auch K_2CO_3. — Beim Verbrennen im offenen Rohr gehen nur die beiden angedeuteten Reactionen vor sich. Beim Verbrennen unter Druck wirkt aber die noch freie Kohle weiter reducirend ein:

$$\text{III.}\quad 2K_2S_2O_3 + 3C = 3CO_2 + 2K_2S + 2S,$$

wobei der freie Schwefel auf das K_2CO_3 (II.) wirken kann. Auch $K_2S_2O_3$ verträgt bekanntlich keine hohe Temperatur. Der Schwefel wird auf K_2CO_3 wesentlich nach der Gleichung wirken:

$$\text{IV.}\quad 4K_2CO_3 + 4S = K_2SO_4 + 3K_2S + 4CO_2.$$

Hierbei wird von Nebenreactionen, wie Bildung von KCNS, abgesehen.

Meine Ansichten lassen sich in einfachster Weise durch den Versuch prüfen. Aus der Zusammensetzung des von mir benutzten Pulvers ergiebt sich, dass nach Gleichung 1 100 Thl. Pulver im *ersten* Moment liefern müssen 67,9 Thl. Rückstand, bestehend aus 54,4 K_2SO_4 + 8,1 K_2CO_3 + 5,4 C oder in Procenten: 80 K_2SO_4 + 12K_2CO_3 + 8C. Es wurden aber bei Versuch 5 nur 15 Proc. K_2SO_4 gefunden, demnach waren zersetzt 65 Thl. K_2SO_4. Nun entspricht aber nach Gleichung II:

$$2K_2SO_4 : K_2CO_3 = 174 : 69,$$

also die 65 Thl. K_2SO_4 = 25,8 Thl. K_2CO_3. Im Ganzen ergiebt sich demnach ein Gehalt an K_2CO_3 = 25,8 + 12 = 37,8, während der directe Versuch = 37,0 lieferte. — In gleicher Weise lassen sich alle anderen Analysen des Pulverrückstandes erklären.

Zur Cementfrage.

Von A. Schulatschenko.

Bekanntlich ist die Frage über das Erhärten des hydraulischen Cements bis jetzt nicht genügend gelöst. Während Fuchs und Pettenkofer annehmen, dass durch das *Wasser* Thon und Kalk ein wasserhaltiges Silicat bilden und Pettenkofer daher das Todtbrennen des Cements durch die Bildung eines Silicats auf trocknem Wege erklärt

nehmen Frémy, Winkler u. A. an, dass durch das Brennen zunächst eine wirkliche Verbindnng entsteht, welche dann durch Wasser in ähnlicher Weise erhärtet, etwa wie gebrannter Gyps. Winkler glaubte sogar Formeln für die gebildeten Verbindungen geben zn können, was indessen durch Feichtinger's Versuche unwahrscheinlich gemacht wurde.

Da es zur Zeit unmöglich ist in einem Gemenge von Silicaten die einzelnen Verbindungen zn trennen, so wählte ich zur Erläuterung der Frage den synthetischen Weg. Ich wiederholte zunächst den Versuch von Fuchs, indem ich 100 Thl. reine, aus Wasserglas abgeschiedene Kieselsäure mit 50 Thl. Kalk mischte und das Gemenge unter Wasser brachte. Die Masse erhärtete. Eine andere Portion desselben Gemenges setzte ich einer hohen Glühhitze aus. Auch hier entstand Cement. Dass sich in letzterem Falle wirklich eine chemische Verbindung gebildet hatte, ergiebt sich schon aus dem Verhalten des Quarzes gegen Kalk. Glüht man nämlich Quarz mit Kalk, so entsteht ein Silicat, denn Säuren scheiden ans dem geglühten Gemenge *gallertartige* Kieselsänre aus. In diesem zweiten Versuch kann demnach das Erhärten nnr auf der Bildung eines Hydrates bernhen. In einem dritten Versuche endlich wnrde das Gemenge bis zum Schmelzen erhitzt. Die nach dem Erkalten gepulverte Verbindung erhärtete nnter Wasser nicht mehr.

Ans obigen Versuchen folgt, dass 1. das Erhärten nicht nur bei dem auf nassem Wege, sondern auch bei dem auf trockenem Wege gebildeten Silicat eintritt; 2. die Ansicht Pettenkofer's, die Bildung eines Silicates auf trockenem Wege verhindere das Erhärten, nicht stichhaltig ist und 3. das Todtbrennen der Cemente auf physikalische Gründe zurückgeführt werden muss.

Analytische Beiträge.

Von N. Fedorow.

1. *Ueber das Verhalten der schwefligen Säure gegen Metalle der V. und VI. Gruppe, bei Anwesenheit von Zinnchlorür.* Bekanntlich wirkt schweflige Säure anf Zinnchlorür nach folgenden Gleichungen ein:

$$4SnCl_2 + 4HCl + SO_2 = 3SnCl_4 + SnS + 2H_2O$$
$$6SnCl_2 + 8HCl + 2SO_2 = 5SnCl_4 + SnS_2 + 4H_2O.$$

Man weiss ferner, dass beim Znsetzen von Kupferlösung zu einem Gemisch von schwefliger Säure nnd stark überschüssigem Zinnchlorür ein schwarzbrauner Niederschlag entsteht. In gleicher Weise verhält sich das $SnCl_2$ reducirend gegen SO_2, bei Anwesenheit von fast allen Metallen der 5. und 6. Gruppe, Leitet man z. B. durch die salzsaure Lösung von $SnCl_2$ nnd $SbCl_3$ schweflige Säure, so entsteht bei gewöhn-

licher Temperatur ein gelber, allmälig roth werdender Niederschlag. Bei etwa 70° verläuft die Reaction rascher, man erhält sofort einen dunkelrothen Niederschlag, der frei von Zinn ist und aus einem Gemenge von Schwefelantimon und Antimonoxyd (chlorhaltig?) besteht:

$$9SnCl_2 + 2SbCl_3 + 3SO_2 + 12HCl = Sb_2S_3 + 9SnCl_4 + 6H_2O.$$

In gleicher Weise fällt SO_2 aus einem Gemenge von $SnCl_2$ und $PtCl_4$, As_2O_3, Kupfer- oder Wismuthsalzen die Sulfide von Pt, As, Cu und Bi, wobei *alles* Zinn als $SnCl_4$ in Lösung bleibt. — Aus einem Gemenge von $SnCl_2$ und $CdSO_4$ wurde aber gelbes SnS_2 gefällt und aus einem Gemenge von Zinnchlorür und Bleizucker fällt SO_2, unter noch nicht gehörig festgestellten Umständen, bald Schwefelzinn, bald einen gelben Niederschlag, der sich mit Kali schwärzt und aus PbS und $PbCl_2$ bestand.

2. *Ueber* Werther's *Methode der Analyse von Pulverrückständen.* (Vergl. Fresenius, quant. Anal., 536). Zur Bestimmung der in den Rückständen enthaltenen Salze K_2S, K_2CO_3 und $K_2S_2O_3$ digerirt Werther die wässerige Lösung mit Cadmium-Carbonat. Es bildet sich CdS und in die Lösung geht die äquivalente Menge CO_2 über. Das Filtrat wird mit $AgNO_3$ gefällt und das Gemenge von Ag_2CO_3 und Ag_2S (vom $K_2S_2O_3$ herrührend) wird durch NH_3 getrennt. Das Ag_2CO_3 geht in Lösung und wird durch Zusatz von HCl gefällt. Zieht man die dem *CdS* äquivalente Menge CO_2 ab, so erhält man durch die Ag-Bestimmung den Gehalt an K_2CO_3. Nach diesem Verfahren, sowie nach dem Verfahren von Bunsen (Fällen mit $MnCl_2$) hat Karolyi eine Analyse des Pulverrückstandes gemacht und übereinstimmende Resultate erhalten, was um so auffallender ist, als die Grundlage des Werther'schen Verfahrens eine offenbar irrige ist. Beim Fällen des Hyposulfits mit Silberlösung wird nämlich *Säure* frei, die offenbar eine gewisse Menge Silbercarbonat in Lösung halten muss:

$$K_2S_2O_3 + 2AgNO_3 + H_2O = Ag_2S + 2HNO_3 + K_2SO_4.$$

In der That erhielt ich bei der Analyse eines Pulverrückstandes mit 21,3 Proc. $K_2S_2O_3$ nach dem Verfahren von Werther 20 Proc. K_2CO_3 und nach dem Verfahren von Bunsen 39,3 Proc. Die Differenz entspricht mehr als einem Aequivalent, doch geht Ag_2CO_3 leicht in Ag_2O über, das in Wasser etwas löslich ist.

3. *Ueber die Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen.* Von allen zu diesem Zweck vorgeschlagenen Methoden ist die von Berzelius — Behandeln mit Kupferchlorid — weitaus die einfachste. Man hat nur sorgfältig eine Erwärmung zu vermeiden, da sich sonst das störende Kupferchlorür bildet. Man wendet daher am liebsten ein Gemenge von Kupferchlorid und Kochsalz an, weil Letzteres mit Kupferchlorür ein lösliches Doppelsalz bildet. Man braucht sich zu diesem Zweck nicht erst besonders Kupferchlorid darzustellen. Es genügt ein Molecül Kupfervitriol mit 2 Mol. NaCl zu vermischen und zwar giebt

man der Lösung folgenden Gehalt: 100 Thl. Wasser und je 20 Thl. Kupfervitriol und Kochsalz.

4. *Ueber die Reinigung des Graphits.* Nach Brodie (Ann. Ch. Pharm. 97, 128) reinigt man den Graphit durch Behandeln mit chlorsaurem Kali und Schwefelsäure. Diese Operation gelingt, wie ich gefunden habe, nur bei blätterigem Graphit und hängt wenig von den anwesenden Beimengungen ab. So kann man den Brodie'schen Graphit nicht nur aus dem Sidorow'schen, der 8,7 Proc. Asche hinterlässt, während die Operation mit Alibert'schen Graphit (aus Nertschinsk) nicht gelingt, obgleich Letzterer nur 4,7 Proc. Asche enthält.

Ueber Frangulin und dessen Spaltungsproducte.

Von August Faust.

Der Farbstoff der Faulbaumrinde (von Rhamnus Frangula) ist wiederholt chemisch bearbeitet worden, ohne das über ihn genügende Klarheit verbreitet ist. Es beruht dies darauf, dass die einzelnen Bearbeiter den Farbstoff in ungleichem Grade der Reinheit erhielten, ihn dann als verschiedene Körper betrachteten, dabei seine glukosidische Natur übersahen und so seine Spaltungsproducte nicht in den richtigen Zusammenhang mit ihm brahten. — Der Farbstoff ist ein Glukosid, das Frangulin, das sich durch Säuren in Zucker und Frangulinsäure spaltet.

Das *Frangulin* wird erhalten, durch Auskochen der Faulbaumrinde mit ammoniakalischem Wasser, Ausfällen der Kolatur mit Salzsäure und Auskochen des gesammten und abgepressten Niederschlages mit Alkohol und Bleizucker. Aus der so gereinigten alkoholischen Lösung wird das Frangulin durch Bleiessig gefällt, die rothe Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und das Frangulin durch kochenden Alkohol ausgezogen. Der Alkohol wird meistens abdestillirt und aus dem Rückstande das Frangulin durch Wasser gefällt. Durch öfteres Wiederholen des letztern Verfahrens wird es gereinigt. Diese Methode stammt von Casselmann (Annalen 101, 77) der das Frangulin zuerst rein darstellte, allein übersah, dass es eine Glukosid ist, und in Folge dessen aus seinen Analysen die zu niedrige Formel $C_6H_6O_3$ aufstellte.

Das Frangulin, $C_{20}H_{20}O_{10}$, bildet gelbe Massen, die unter dem Mikroskope deutlich krystallinische Textur erkennen lassen. Es ist fast unlöslich im kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, weit leichter in heissem Alkohol. Alkalien lösen es mit schön rother Farbe auf. Ammoniak lässt es anfangs farblos, später erfolgt auch rothe Lösung. Schmilzt bei 226°. Das Frangulin ist eine schwache Säure, doch hat es mir ebensowenig wie Casselmann

gelingen wollen, mit Basen Salze zu erhalten. — Säuren spalten das Frangulin in Frangulinsäure und Zucker:

$$C_{20}H_{20}O_{10} + H_2O = C_{14}H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6.$$

Frangulinsäure, $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O$, kann aus der Faulbaumrinde auch direct erhalten werden, wenn man zu deren Auskochung statt ammoniakalisches Wasser ätznatronhaltiges anwendet. Die Säure bildet eine orangegelbe, lockere Krystallmasse, die unter dem Mikroskope lange Säulen darstellt. Schmilzt zwischen 246—248° und verliert sein Krystallwasser bei 120°. Etwas löslich in Wasser, Chloroform und Benzin, leicht löslich in Alkohol und Aether. Alkalien lösen die Säure mit schön rother Farbe auf; Säuren scheiden aus solchen Lösungen die Frangulinsäure unverändert ab. Wird aus schwach ammoniakalischer Lösung durch alkalische Erden und viele Metallsalze gefällt, doch sind diese Verbindungen unansehnlich, weshalb keine analysirt wurde. Rauchende Salpetersäure löst Frangulinsäure; nach dem Verdünnen und Verdampfen der Lösung bleibt eine rothe Masse zurück. Diese nitrirte Frangulinsäure wird wohl dieselbe sein, die Casselmann als Nitrofrangulinsäure beschreibt und durch Behandeln seines Frangulins mit rauchender Salpetersäure neben Oxalsäure erhalten hat.

Dibromfrangulinsäure, $C_{14}H_8Br_2O_5$. Fällt beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Frangulinsäure mit überschüssigem Brom. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Hellrothe, sehr leichte Krystallmasse, die unter dem Mikroskope feine, kurze Nadeln darstellt.

Neben der Frangulinsäure tritt noch in sehr geringer Menge ein zweiter Körper auf, der mit ihr grosse Aehnlichkeit hat und zu ihr in dem Verhältniss des Anhydrids zum Hydrate zu stehen scheint:

$$2(C_{14}H_{10}O_5) - H_2O = C_{28}H_{18}O_9.$$

Ich nenne diesen Körper deshalb

Difrangulinsäure, $C_{28}H_{18}O_9 + 2H_2O$. Diesen Körper habe ich aus den Bleiniederschlägen dargestellt, die bei der Darstellung der Frangulinsäure (direct aus Faulbaumrinde durch Auskochen mit ätznatronhaltigem Wasser u. s. w.) erhalten wurden; er hat grosse Aehnlichkeit mit Frangulinsäure, ist aber dunkler gefärbt. Schmilzt ebenfalls zwischen 248—250°. Diese Uebereinstimmung der Schmelzpunkte scheint davon herzurühren, dass bei der Temperatur des Schmelzens oder kurz vorher die Frangulinsäure unter Wasserabgabe in Difrangulinsäure übergeht. Verliert sein Krystallwasser bei 120°.

Endlich sei bemerkt, dass Buchner's Rhamnoxantin (Ann. Chem. Ph. 87, 218) und Kubly's Avornin (diese Zeitschrift N. F. 3, 26) mehr oder weniger reines Frangulin sind; ferner dass Buchner's „rothes Zersetzungsproduct" seines Rhamnoxantins (diese Zeitschrift N. F. 1, 699), wie Kubly's Spaltungsproduct seines Avornins, die sogenannte Avorninsäure, nur Frangulinsäure eventuel Difrangulinsäure darstellen. Die Versuche werden fortgesetzt.

Ueber die chemische Natur des Xylols im Steinkohlentheer.

Von Rudolph Fittig.

In früheren Abhandlungen (diese Zeitschr. N. F. 3, 523 u. 526) habe ich zwei Modificationen des Dimethylbenzols, das durch Synthese erhaltene *Methyltoluol* und das bei der Destillation der Mesitylensäure mit Kalk entstehende *Isoxylol* beschrieben. Diese beiden Kohlenwasserstoffe wurden auf's sorgfältigste mit dem Xylol des Steinkohlentheers verglichen und dabei ergab sich das höchst auffällige Resultat, dass das Methyltoluol andere Substitutionsproducte als das Xylol lieferte, während es bei der Oxydation in Toluylsäure und Terephtalsäure überging, also sich hierbei genau so verhielt, wie es Beilstein vom Xylol beobachtet hatte. Das Isoxylol dagegen gab dieselben Substitutionsproducte wie das Xylol, wurde aber von verdünnter Salpetersäure gar nicht angegriffen und von Chromsäure in die mit der Terephtalsäure gleich zusammengesetzte aber davon ganz verschiedene, schön krystallisirende Isophtalsäure verwandelt. Diese Resultate waren so unerklärlich, dass ich selbst lange Zeit an ihrer Richtigkeit zweifelte, aber durch mehrmalige Wiederholung der Versuche überzeugte ich mich, dass sie vollständig richtig waren und nicht von Zufälligkeiten bei Anstellung der Versuche abhingen. Um einen genaueren Vergleich zu ermöglichen, wurden alle Substitutionsproducte des Xylols, welche grossentheils schon von Beilstein und dessen Schülern beschrieben waren, von Neuem dargestellt. Nur Eines habe ich bei diesen Untersuchungen versäumt, nämlich die Versuche von Beilstein über die Oxydation des Xylols zu wiederholen[1]). Ich zweifelte eben so wenig, wie wohl irgend ein anderer Chemiker an der Genauigkeit von Beilstein's Beobachtungen und ich hatte bei den Untersuchungen über die synthetischen Kohlenwasserstoffe sowohl Toluylsäure, wie Terephtalsäure so häufig unter Händen gehabt, dass mir kaum eine andere Substanz besser bekannt war, als diese beiden Säuren und eine Verwechslung daher hier nicht möglich war. Da es mir aber sehr daran lag, die Ursache meiner auffallenden Resultate zu erforschen, so habe ich vor Kurzem auch diese Versuche von Neuem ausgeführt. Von dem Xylol, welches zu den oben erwähnten vergleichenden Untersuchungen gedient hatte, wurden 10 Grm. in 2 Portionen je mit 20 Grm. chromsaurem Kalium und 30 Grm. concentrirter und mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure am aufwärts gerichteten Kühler in gelindem Sieden gehalten. Schon nach mehreren Stunden erkannte ich, dass das Xylol, wenigstens seiner Hauptmasse nach, nicht zu den Terephtalsäure liefernden Kohlenwasserstoffen gehören

1) Was in der ausführlichen Mittheilung über das Isoxylol (Ann. Ch. Pharm. 148, 11) darüber erwähnt ist, bezieht sich auf das Methyltoluol. Da das Xylol nach Beilstein dieselben Producte lieferte, nahm ich an, dass es auch dieselben Erscheinungen zeigen würde.

konnte, denn die sich abscheidende Säure war deutlich krystallinisch, während die Terephtalsäure sich immer amorph und pulverig absetzt. Nach 12—14 stündigem Erhitzen wurde die Operation unterbrochen, die Masse mit Wasser verdünnt und der unangegriffene Kohlenwasserstoff abdestillirt. Die Quantität desselben betrug nahezu 5 Grm. Nach dem Erkalten wurde die gebildete organische Säure abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und darauf mit Wasser ausgekocht. Sie löste sich darin bis auf einen sehr kleinen Rückstand von Terephtalsäure und schied sich aus der filtrirten Lösung beim Erkalten in undentlichen Krystallen wieder ab. Eine nähere Untersuchung zeigte, dass diese krystallisirte Säure fast ganz aus Isophtalsäure bestand, der nur noch eine sehr kleine Menge von Terephtalsäure beigemengt war. Zur Trennung der beiden Säuren habe ich mit sehr gutem Erfolg die Baryumsalze benutzt. Die Lösung derselben wurde auf ein sehr geringes Volumen eingedampft. Dabei schied sich eine kleine Menge von schwer löslichem terephtalsaurem Baryum ab und die davon heiss abfiltrirte Lösung lieferte beim Erkalten sehr hübsche Krystalle von reinem isophtalsaurem Baryum, aus welchem die freie Säure mit Salzsäure abgeschieden wurde. Sie besass nach dem Umkrystallisiren aus Wasser alle Eigenschaften der aus Isoxylol erhaltenen Säure, bildete lange, haarfeine glänzende Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich waren und erst über 300° schmolzen.

Die Quantität der bei diesem Versuche erhaltenen Terephtalsäure stand zu der der Isophtalsäure, hoch angeschlagen, in dem Verhältniss von 1 : 8. Aber es war nur die Hälfte des angewandten Kohlenwasserstoffs oxydirt. Die wiedergewonnenen 5 Grm. wurden in derselben Weise wie vorher oxydirt. Nach 16 stündigem Erhitzen waren noch etwa 2 Grm. Kohlenwasserstoff unverändert geblieben. Die erhaltene Säure löste sich bis auf einen sehr kleinen Rest in siedendem Wasser und aus dieser Lösung schied sich beim Erkalten fast chemisch reine Isophtalsäure in hübschen kleinen Nadeln krystallisirt ab.

Diese Versuche machen es unzweifelhaft, dass das Xylol des Steinkohlentheers ein Gemenge von zwei Kohlenwasserstoffen ist, von denen der eine in bei weitem vorwiegender Menge (etwa 90 Proc.) darin enthaltene, durch Oxydation in Isophtalsäure übergeht und demnach identisch mit dem Isoxylol aus der Mesitylensäure ist. Der dem Isoxylol beigemengte Kohlenwasserstoff dagegen liefert bei der Oxydation Toluylsäure und Terephtalsäure. Das aber ist das Verhalten des synthetischen Methyltoluols und ich zweifle nicht daran, dass er sich bei einer näheren Untersuchung, mit welcher ich augenblicklich beschäftigt bin, als vollständig identisch damit erweisen wird. Das Xylol des Steinkohlentheers ist danach gar kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge der beiden von mir früher beschriebenen reinen Modificationen des Dimethylbenzols. Die höchst auffälligen früher kaum glaublichen Resultate meiner Versuche erklären sich dadurch auf die allereinfachste Weise. Dass ich bei meiner vergleichenden Untersuchung aus dem Xylol des Steinkohlentheers nicht

neben den Substitutionsproducten des Isoxylols auch diejenigen des Methyltoluols erhielt, ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, in wie geringer Menge nach den obigen Versuchen der letztere Kohlenwasserstoff in dem angewandten Xylol enthalten war. Ausserdem aber sind die Substitutionsproducte des Methyltoluols in Alkohol weit leichter löslich als die des Isoxylols und sie mussten daher beim Umkrystallisiren in den Mutterlaugen bleiben.

Wie lassen sich nach diesen Ergebnissen aber die Angaben von Beilstein erklären? Man könnte annehmen, dass Beilstein's Xylol, welches aus einer andern Quelle, als das meinige stammte, vorwiegend aus Methyltoluol bestand. Dem widersprechen jedoch die von Beilstein und dessen Schülern beschriebenen Substitutionsproducte, die in allen Eigenschaften mit denen des Isoxylols übereinstimmen und von denen des Methyltoluols ganz verschieden sind. Ich habe aber auch die obigen Versuche in derselben Weise mit 9 Grm. des Xylols, welches zu den Versuchen von Beilstein gedient hatte, wiederholt und so direct gefunden, dass auch darin der Isophtalsäure liefernde Kohlenwasserstoff in bei weitem vorwiegender Menge enthalten war. Schon nach 8stündigem Kochen mit dem Oxydationsgemisch erhielt ich daraus eine Säure, welche sich bis auf wenige Milligramm in siedendem Wasser löste, beim Erkalten krystallisirte und sich als nahezu reine Isophtalsäure erwies. — Die Ursache der abweichenden Beobachtungen Beilstein's liegt vielmehr in der Art und Weise, wie die Versuche ausgeführt wurden und es lässt sich leicht nachweisen, dass B. so nothwendiger Weise die von ihm beschriebenen Resultate erhalten musste. Bei seinen Versuchen (s. Ann. Ch. Pharm. 133, 41) wurde nämlich eine sehr grosse Menge von Xylol (100 Grm.) auf einmal mit einer unzureichenden Menge von Chromsäure oxydirt und darauf der unangegriffene Kohlenwasserstoff abdestillirt und unberücksichtigt gelassen. Da nun das Methyltoluol viel leichter oxydirbar ist, als das Isoxylol, so musste das Product hauptsächlich aus Terephtalsäure bestehen und wenn auch noch Isophtalsäure beigemengt war, so musste letztere Säure, da sie in Wasser viel leichter löslich ist, doch bei der von B. angewandten Reinigungsmethode verloren gehen. Auf diese Weise ist es leicht erklärlich, dass B. das Nebenproduct erhielt und das Hauptproduct übersah. Beilstein hatte auch um so weniger Veranlassung an der Genauigkeit seiner Beobachtungen zu zweifeln, da beim Behandeln mit vedünnter Salpetersäure das Xylol (das Methyltolnol in seinem Xylol — das Isoxylol wird dabei bekanntlich nicht oxydirt) Toluylsäure lieferte und diese durch Chromsäure in Terephtalsäure überging.

Indem ich mir ausführlichere Mittheilungen über diese und eine Anzahl anderer Versuche in dieser Richtung vorbehalte, will ich nur noch erwähnen, dass die beschriebenen Thatsachen eine Revision der meisten früheren Arbeiten über die Abkömmlinge des Xylols nothwendig machen. So zweifle ich z. B. durchaus nicht daran, dass die aus den Substitutionsproducten durch Oxydation erhaltenen Paranitro-,

Parachlor-, Paradichlor- und Parabromtoluylsäure gar keine Substitutionsproducte der Toluylsäure sind, sondern glaube vielmehr, dass man aus ihnen durch Rückwärtssubstitution eine mit der Toluylsäure isomere Säure erhalten wird, welche bei weiterer Oxydation, anstatt Terephtalsäure, Isophtalsäure liefert.

Göttingen, im December 1868.

Ueber Monobromparatoluidin.

Von H. Hübner und O. Wallach.

Um aus Toluol isomere Toluidine abzuleiten, entsprechend der Darstellung der isomeren Abkömmlinge der Benzoësäure aus dieser Säure selbst, haben wir folgendes Verfahren eingeschlagen.

Toluol, vom Siedepunct 110—111°, wurde durch Einfügen von einem Atom Brom in Bromtoluol $C_6H_4Br.CH_3$ (Siedepunct 179—181°) übergeführt; letzteres in kleinen Mengen in rauchende Salpetersäure eingetragen und unter schwacher Erwärmung gelöst. Das entstandene unter theilweiser Zersetzung bei 255—256° siedende Bromnitrotoluol wurde dann durch Kochen mit Zinn und Salzsäure amidirt. Bei der darauf folgenden Destillation mit Natronlauge ging mit den Wasserdämpfen eine Verbindung über, die wir vorläufig Monobrom*para*toluidin nennen wollen. Diese Base $C_7H_6Br.NH_2$ bildet ein wasserhelles in Wasser unlösliches Oel, das sich am Licht und beim längeren Kochen rothbraun färbt und schon in geringer Kälte zu zarten Nadeln erstarrt. Der Siedepunct der Verbindung liegt ungefähr bei 253—257°, ein kleiner Theil derselben zersetzt sich beim Destilliren. Die Basis bildet leicht mit Säuren gemischt aus Wasser sehr gut krystallisirende Salze.

Das *schwefelsaure Bromparatoluidin* $(C_7H_6BrNH_2)_2.SO_4H_2$ krystallisirt aus der Lösung der Basis in verdünnter Schwefelsäure leicht in dichten manchmal warzenförmig vereinten, farblosen, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslichen Blättchen.

Das *salpetersaure Salz* $C_7H_6Br.NH_2.NO_3H$ wird beim Zufügen von verdünnter Salpetersäure zu der mit wenig Wasser bedeckten Basis in feinen, seidenglänzenden Blättchen erhalten. Aus verdünnten Lösungen krystallisirt es in grossen Tafeln des rhombischen Systems, die Perlmutterglanz besitzen und sich leicht rosa färben. Das Salz schmilzt über 200°, aber nicht ohne Zersetzung.

Das *salzsaure Salz* $C_7H_6Br.NH_2.HCl$, wie das salpetersaure dargestellt, bildet farblose Blättchen, die sich ebenfalls am Licht rosaroth färben, aus verdünnten Lösungen kann man sehr grosse Tafeln erhalten.

Das *oxalsaure Salz* wird in farblosen Nadeln erhalten, die sich bei schneller Abscheidung aus gesättigten Lösungen zu Warzen vereinigen.

Das *weinsaure Salz* bildet farblose, sehr schwer lösliche Nadeln. Auch die zwei zuletzt genannten Salze röthen sich im Licht.

Aus der gebromten Basis kann weder durch Kochen mit Zinn und Salzsäure, noch durch Behandeln mit Natriumamalgam das Brom herausgerissen und durch Wasserstoff ersetzt werden. Selbst wenn man das Bromparatoluidin, um seine basische Natur zu mindern, erst mit überschüssigem Chloracetyl auf 130—140° erhitzt und das entstandene nicht mehr in Salzsäure lösliche Oel mit Zinn und Salzsäure behandelt und dann wieder mit Kalilauge destillirt, so erhält man wieder nur Bromparatoluidin.

Wir sind daher gezwungen andere Wege zur Bildung der Toluidine aufzusuchen, vielleicht gelingt es uns durch die Jodtoluole oder Azoverbindungen zu ihnen zu gelangen. Hauptsächlich beschäftigen wir uns augenblicklich aber mit der Darstellung der isomeren Kresole, da diese wahrscheinlich in ganz entsprechender Weise leichter darzustellen sind.

Göttingen, 15. December 1868.

Untersuchungen über die Oxybenzoësäure.

Von Prof. Dr. L. Barth.

(Ann. Ch. Pharm. 148, 30.)

Verf. hat früher (diese Zeitschr. N. F. 2, 373 und 3, 275) die Ueberführung der Paraoxybenzoësäure in Protocatechusäure und die Ueberführung der letzteren in Gallussäure kennen gelehrt. Bekanntlich kann die Salicylsäure in die der Protocatechusäure isomere Oxysalicylsäure übergeführt werden; letztere liefert aber, indem 1 Wasserstoffatom durch Hydroxyl substituirt wird, nicht eine der Gallussäure isomere Säure, sondern Gallussäure selbst. Verf. hat untersucht, was aus der der Paraoxybenzoësäure und Salicylsäure isomeren Oxybenzoësäure entsteht, wenn in derselben 1, respective 2 Wasserstoffatome durch Hydroxyl ersetzt werden.

1. *Darstellung der Oxybenzoësäure.* Bei Anwendung der Gerland'schen, von Fischer (Ann. Ch. Pharm. 127, 147) verbesserten Methode erhielt Verf. eine durchaus nicht entsprechende Ausbeute. — Monobrombenzoësäure liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydrat nach Kekulé (Ann. Ch. Pharm. 117, 163) Salicylsäure; Verf. bestätigt, dass dabei nicht sehr bedeutende Mengen von Salicylsäure neben viel Benzoësäure entstehen. — Durch Erhitzen von Amidobenzoësäure mit Kaliumhydrat erhielt Verf. sehr geringe Mengen von Oxybenzoësäure nach der Gleichung

$$C_7H_5NH_2O_2 + H_2\Theta = C_7H_6O_3 + NH_3,$$

während die Hauptmasse unter Bildung brauner, unkrystallisirbarer Producte zersetzt wird[1]. — Dagegen erhielt Verf. reichlich Oxybenzoësäure (bei gut geleiteter Operation 70—75 Thl. aus 100 Thln. Benzoësäure) durch Schmelzen der Sulfobenzoësäure mit Kaliumhydrat. Das beste Verfahren ist folgendes: Auf 100 Grm. geschmolzener und gepulverter Benzoësäure werden die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in grossem Ueberschuss geleitet, bis die entstehende bräunliche dickflüssige Masse keine zusammenbackende Stücke von unzesetzter Benzoësäure mehr enthält; Abkühlung ist nicht vortheilhaft. Man lässt dann das Product durch einen engen Trichter in kaltes Wasser tropfen, filtrirt nach dem Erkalten von etwa noch abgeschiedener Benzoësäure, sättigt mit Kalkmilch, filtrirt, kocht den rückbleibenden Gyps nochmals mit Wasser aus, dampft die vereinigten Filtrate etwas ein, und fällt warm mit Kaliumcarbonat. Die abfiltrirte Lösung des sulfobenzoësauren Kaliums wird zur Trockne verdampft; Umkrystallisiren des Rückstandes liefert das Salz in schönen dünnen, oft über zolllangen prismatischen Nadeln, ist aber zur Darstellung der Oxybenzoësäure nicht nöthig. Behufs der letzteren erhitzt man das rohe sulfobenzoësaure Kalium mit dem $2\frac{1}{2}$fachen Gewicht festen Aetzkalis und etwas Wasser in der Silberschale zum Schmelzen, sättigt die Schmelze mit Schwefelsäure, wobei viel schweflige Säure entweicht und schüttelt mit Äther aus. Nach Destillation des Aethers wird die rückständige Oxybenzoësäure ein oder zwei Mal mit Thierkohle umkrystallisirt zur Entfärbung und Entfernung geringer Mengen von stets gebildeten niederen Fettsäuren; Spuren von Benzoësäure werden durch Schwefelkohlenstoff entfernt. Die Säure stimmt in allen Eigenschaften mit der nach dem älteren Verfahren erhaltenen überein. — Verf. hat nach dem nämlichen Verfahren aus den Sulfosäuren der Paraoxybenzoësäure, Salicylsäure und Oxybenzoësäure, die entsprechenden Oxysäuren erhalten, wenn auch die Reaction nicht immer so glatt verläuft wie bei der Sulfobenzoësäure; Gallussäure scheint nur Rufigallussäure zu liefern.

2. *Salze der Oxybenzoësäure.* Verf. hat einige noch nicht beschriebene Salze dargestellt. Das *Baryumsalz* $C_{14}H_{20}BaO_6$, erhalten durch Sättigen der Säure mit Baryumcarbonat, krystallisirt nicht; die Lösung trocknet zu einem gummiartigen Rückstand ein, der nach dem Trocknen bei 100° zu einem weissen amorphen Pulver zerreiblich ist. Ein Salz $C_7H_4BaO_3$ scheidet sich nicht ab, wenn die Lösung des erstgenannten Salzes mit einer concentrirten Lösung von Baryumhydrat versetzt wird; das Anfangs klare Gemisch setzt nach längerem Stehen in einem verschlossenen Kölbchen Krystalle von Baryumhydrat ab; bildet sich demnach das Salz $C_7H_4BaO_3$, so scheidet es sich doch wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht ab. — *Ammoniumsalz* $C_7H_5NH_4O_3$. Oxybenzoësäure wird in verdünntem wässerigem Ammoniak gelöst, das

[1] Verf. macht auf die Möglichkeit, auch in andern Amidosäuren NH_2 durch HO nach entsprechender Methode zu ersetzen, aufmerksam. Toluidin konnte er unter keinen Umständen nach dieser Gleichung in Kresol verwandeln.

überschüssige Ammoniak durch gelindes Erwärmen verjagt. Bei längerem Stehen krystallisirt das Salz in büschelförmig verwachsenen Nadeln; leicht löslich in kaltem Wasser, verliert beim Trocknen im Wasserbad etwas Ammoniak. — *Cadmiumsalz* $C_{14}H_{10}CdO_6$. Cadmiumcarbonat wird in Oxybenzoësäure gelöst, die Lösung setzt beim Erkalten warzige Aggregate von undeutlichen mikroskopischen Nadeln ab. Verdünnte Lösungen liefern hübsche büschelförmig verwachsene Nadeln. Aus den Mutterlaugen krystallisirt manchmal ein wasserhaltiges Salz. — Das *Kupfersalz* — lufttrocken $C_{14}H_{10}CuO_6 + H_2O$ — krystallisirt in grünlichen Nadeln, wird dargestellt wie das Cadmiumsalz. — *Oxybenzoësaures Aethyl* $C_7H_5(C_2H_5)O_3$; in eine alkoholische Lösung der Säure wird anhaltend Salzsäuregas geleitet, der Alkohol auf dem Wasserbad verdunstet und die rückständige halbzähe Masse in ganz verdünntem Alkohol gelöst; beim Erkalten krystallisirt der Aether in fast farblosen breiten, oft zusammengewachsenen Blättchen und Schuppen; er ist destillirbar und schmilzt bei 67° (uncorr.).

Neben der Oxybenzoësäure bildet sich bei der Darstellungsmethode des Verf. eine sehr geringe Menge eines zweiten Körpers, der aus der Mutterlauge von der Oxybenzoësäure durch Bleizucker fällbar ist und eine violettrothe Eisenreaction giebt. Aus dem Bleisalz wurde er als halbkrystallinischer Syrup erhalten, bot wegen seiner geringen Menge keine Garantie für seine Reinheit, lieferte bei der Analyse Zahlen, die sehr gut zu der Formel $C_7H_6O_4$ stimmen. Verf. vermuthet darin etwas unreine Oxysalicylsäure, entstanden aus Disulfobenzoësäure. — Auch das aus der Sulfosalicylsäure durch schmelzendes Kalihydrat erhaltene Product gab statt der erwarteten blauen eine rothviolette Eisenreaction, war aber wie Oxysalicylsäure durch Bleizucker fällbar; bei der geringen Quantität des Productes konnte Verf. die Ursache dieser Verschiedenheit noch nicht ermitteln.

3. *Dioxybenzoësäure.* Verf. hat die Oxybenzoësäure in Sulfoxybenzoësäure, letztere durch Schmelzen mit Kaliumhydrat in die entsprechende Dioxysäure übergeführt; die aus der Oxybenzoësäure entstehende Dioxysäure erwies sich als *identisch* mit der Protocatechusäure. — Die leichtere oder schwerere Bildung der Sulfoxybenzoësäure hängt von einigen noch nicht genau ermittelten Bedingungen ab. Das Verfahren des Verf. war im Wesentlichen genau wie bei Darstellung der Sulfobenzoësäure und Oxybenzoësäure. Es erschien am besten, die Destillation der Schwefelsäure so zu leiten, dass etwa alle 1 bis 2 Secunden ein Tropfen derselben auf die nicht abgekühlte Oxybenzoësäure fiel. Beim Eintragen von Kalkmilch in das mit Wasser verdünnte Product der Einwirkung trat regelmässig eine rothe Färbung ein. Das aus dem Calciumsalz dargestellte Kaliumsalz färbt sich ebenfalls roth, wenn es zur Trockne gebracht wird; beim Schmelzen desselben mit Kaliumhydrat wird die Masse dunkelblau mit einem Stich ins Violette, löst sich in diesem Stadium in Wasser mit prachtvoller Purpurfarbe; nach längerem Schmelzen erhält sie einen Stich ins Grünliche und entfärbt sich dann rasch bis zu einer gelblichbraunen

Nüance. Bei diesem Punct ist das Schmelzen zu unterbrechen. Verf. will das intermediäre, mit Alkalien violett werdende Product näher untersuchen. Die freie Sulfoxybenzoësäure ist schwierig rein zu erhalten. — Die aus der Schmelze gewonnene Protocatechusäure wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbad von geringen Mengen niederer Fettsäuren befreit, dann in Wasser gelöst und mit Bleiacetat gefällt; der zuerst entstehende schmutzig-graubräunliche Niederschlag wurde entfernt, der darauf folgende weisse durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die beim Einengen des Filtrats vom Schwefelblei krystallisirende Säure durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Sie besass die Zusammensetzung $C_7H_6O_4 + H_2O$, den Schmelzpunct und alle anderen Eigenschaften der Protocatechusäure aus Eugensäure und Piperinsäure, mit welcher sie genau verglichen wurde. Namentlich zeigen die Anfangs vollkommen farblosen Nadeln, in welchen die reine Säure sich abscheidet, bei längerem Verweilen in der Mutterlauge eine theilweise Umwandlung in dunklere breitere Körnchen und Blättchen, ganz wie es Strecker auch für seine Protocatechusäure angiebt. Als bisher noch nicht ganz genau beschrieben erwähnt Verf. die Reaction der nach beiden Arten dargestellten Protocatechusäure gegen Eisenchlorid; die schön dunkelgrüne Färbung, die Eisenchlorid erzeugt, wird nämlich durch eine äusserst geringe Menge von Sodalösung prachtvoll königsblau, erst durch weiteren Zusatz intensiv dunkelroth.

Verf. hat auch versucht, Bromoxybenzoësäure darzustellen und diese in die entsprechende Dioxysäure überzuführen. Oxybenzoësäure wird beim Zusammenreiben mit Brom unter Entwicklung von Bromwasserstoff zu einem weichen Brei; nach dem Verjagen des Bromwasserstoffs und überschüssigen Broms auf dem Wasserbade wurde der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle erwiesen sich als ein Gemisch von einfach- und zweifach-bromirter Säure, die nicht getrennt werden konnten. Kochen mit concentrirter Kalilauge eliminirte aus diesem Gemisch das Brom nicht; durch Erhitzen mit Kalimhydrat bis zum Schmelzen desselben wurde Bromkalium, daneben aber wesentlich nur wieder Oxybenzoësäure gebildet; geringe Mengen eines durch Bleizucker fällbaren, durch Eisenchlorid bräunlichgrün und darauf durch Sodalösung roth werdenden Körpers entstehen regelmässig, konnten aber nicht rein erhalten werden.

Auch bei der Darstellung aus Sulfoxybenzoësäure ist die Ausbeute an Protocatechusäure eine ziemlich geringe. Aus den letzten Mutterlaugen derselben erhielt Verf. einen braunen Syrup, vermischt mit braunen Krystallen. Letztere bestehen nach ihren qualitativen Reactionen aus Brenzcatechin und Hydrochinon. In manchen Fällen zeigte sich vor der grünen Färbung durch Eisenchlorid eine blaue, bald verblassende, wie sie der Gallussäure zukommt; letztere kann aus etwas Disulfoxybenzoësäure entstanden sein.

Da die einfach hydroxylirte Oxybenzoësäure Protocatechusäure ist, so versteht es sich von selbst, dass die zweifach hydroxylirte Oxybenzoësäure Gallussäure ist. Von den drei Isomeren: Salicylsäure,

Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure gehen die beiden letzteren schon durch einmalige Substitution von H durch HO in identische Producte über, während die Oxysalicylsäure von der Protocatechusäure verschieden erscheint; zweimalige Substitution von H durch HO liefert aus den drei isomeren ein und dieselbe Gallussäure. Eine nicht unbefriedigende Erklärung scheint dem Verf. möglich in der Annahme, bei fortgesetzter Substitution durch HO werde vorzugsweise leicht ein Wasserstoffatom substituirt, das der schon früher eingetretenen substituirenden Gruppe am nächsten stehe.

Dem etwaigen Einwand, die Entstehung der zwei isomeren Producte der trockenen Destillation der Säuren $C_7H_6O_4$, des Brenzcatechins und des Hydrochinons, erfordere die Annahme einer verschiedenen Art der Anordnung der HO-Gruppen, hält Verf. entgegen, dass nicht zwei Säuren $C_7H_6O_4$ bekannt sind, von welchen die eine nur Brenzcatechin, die andere nur Hydrochinon liefert, dass vielmehr stets Gemische beider Substanzen beobachtet wurden, was nur die leichte Ueberführung der einen in die andere darthut. — Die Carbohydrochinonsäure hält Verf. für identisch mit Protocatechusäure, da beide in allen Eigenschaften, selbst darin, dass ihre Krystalle beim Stehen in der Mutterlauge die Form theilweise ändern, übereinstimmen. Hesse, der sie für verschieden von einander betrachtet, konnte schliesslich für seine Ansicht nur mehr die eine Reaction anführen, dass die Carbohydrochinonsäure Kupferoxyd reducirt, während Protocatechusäure dies nicht thut; Verf. vermuthet, dass diese Reduction des Kupferoxyds durch irgend eine Verunreinigung bewirkt werde.

Die Bildung der Aethylessigsäure aus Aethyldiacetsäure. Von A. Geuther. — Der Verf. zeigt, dass seine Ansicht (diese Zeitschr. N. F. 4, 60) richtig ist, nach welcher die genannten Säuren *nicht* aus Natriumessigäthern entstehen

1. *Versuch:* Angewandt wurden 13 Grm. ganz reiner Aethyldiacetsäureäther (1 Mgt.) 15½ Grm. Essigäther (2 Mgt.) und 11½ Grm. Natriumalkoholat (2 Mgt.). Auf das in einem Wasserstoffstrom bereitete und darin durch schliessliches Erhitzen bis 140° völlig vom Alkohol befreite Natriumalkoholat wurden die beiden Aether gegossen, zuerst der Aethyldiacetsäureäther und dann der Essigsäureäther und das Rohr zugeschmolzen und auf 120° erhitzt. Im Rohr entstand kein Druck. Der Röhreninhalt wurde mit einer dem angewandten Natrium entsprechenden Menge verdünnter Essigsäure zerlegt. Eine sich abscheidende ätherische Schicht wurde destillirt und der von 119—122° siedende Theil bei 100° mit Barytwasser bis auf eine kleine Menge Oel (Diäthylessigsäureäther?) zerlegt. Nach Entfernung des überschüssigen Baryts konnte beim Eindampfen ein in breiten Nadeln krystallisirendes Baryumsalz abgeschieden werden, welches sich als äthylacetsaures Baryum zu erkennen gab. Demzufolge besteht die von 119 und 122° destillirende Flüssigkeit zum grössten Theil aus *Aethylacetsäureäther und folglich geht Aethyldiacetsäureäther durch Natriumalkoholat unter Mitwirkung von Essigsäureäther wirklich in Aethylacetsäureäther über. — Diäthyldiacetsäureäther* ist wahrscheinlich gar nicht vorhanden gewesen, denn dieser destillirt zwischen 210 und 212°; es war aber schon bei 195° alles Destillirbare übergegangen und bei wiederholter Rectification der Portion 150—195° ging fast

alles zwischen 175 und 180° über, indem ein geringer, beim Erkalten krystallisirender Rückstand von *Dehydracetsäure* (der Schmelzpunct und das übrige Verhalten der Säure stimmte genau) blieb. Das zwischen 175 und 180° Destillirte war nur Aethyldiacetsäure, ohne den angewandten Aether derselben, denn beim Behandeln derselben mit Barythydrat in der Wärme wurde nur Aceton, kein Aethylaceton erhalten.

2. *Versuch:* Es wurden angewandt: 20 Grm. Aethyldiacetsäureäther (1 Mgt.), 12 Grm. Essigäther (1 Mgt.) und 8½ Grm. Natriumalkoholat (1 Mgt.), und im Uebrigen wie im 1. Versuch verfahren. Die Menge des zwischen 119 und 123° Destillirenden war etwa noch einmal so gross, als im 1. Versuch und betrug ungefähr 8 Grm. Der zwischen 119,5—121° siedende Theil war fast reiner *Aethylessigsäureäther* $C_6H_{12}O_2$. Aus der zwischen 130 und 160° destillirenden Menge wurde das von 150—160° übergehende gesammelt und mit überschüssigem Barythydrat und Wasser im verschlossenen Rohr bei 100° zersetzt. Es bildete sich viel kohlensaurer Baryt. Die nach dem Entfernen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure erhaltene Flüssigkeit lieferte nach dem Eindampfen, zuletzt über Schwefelsäure ein amorphes, durchsichtiges, in Wasser sehr leicht lösliches Salz, dessen Analyse ergab, dass es der Hauptsache nach äthylessigsaurer Baryt gewesen sei, gemengt wahrscheinlich mit etwas essigsaurem Baryt; diäthylessigsauren Baryt kann es nicht wohl enthalten haben. Warum das Salz nicht krystallisirt erhalten werden konnte, wurde nicht ermittelt. Eine Bildung von Diäthylacetsäureäther hatte in diesem Versuch auch nicht in geringer Menge stattgehabt. Ebensowenig scheint Diäthyldiacetsäureäther entstanden zu sein, denn die über 180° siedende Menge verringerte sich nach wiederholtem Rectificiren immer mehr, indem sie dabei in niedriger siedende Aethyldiacetsäure und zurückbleibende, beim Erkalten krystallisirende Dehydracetsäure zerlegt wurde. Als die letzte Menge dann mit Barythydrat und Wasser bei 100° im verschlossenen Rohr zersetzt wurde, entstand viel gewöhnliches Aceton, aber nur eine Spur durch gesättigte Chlorcalciumlösung Abscheidbares, das, dem Geruch nach zu urtheilen, wohl Aethylaceton gewesen sein wird.

(Jenaische Zeitschr. 4 (1868), 570.)

Organische Säureradicale im Essigäther. Von E. Lippmann. — 200 Grm. Essigäther, der beim Schütteln mit concentrirter Chlorcalciumlösung nur unbedeutend sein Volumen veränderte, und 40 Grm. in dünne Scheiben ausgewalztes Natrium wurden am aufrechtstehenden Kühler erwärmt. Nach 20stündiger Einwirkung ist die Masse fest und wurde dann mit, über kohlensaurem Magnesium destillirtem, Chloracetyl *tropfenweise* übergossen. Dann zog man mit gewöhnlichem Aether die Salzmasse aus, filtrirt die ätherische Lösung, dunstet den Aether ab und fractionirt. Das bis 100° Uebergehende enthält wesentlich nur Aether und Essigäther. Von 100—150° gehen nur wenige Tropfen über. Zwischen 150—210° destillirt beinahe sämmtlicher flüssiger Kolbeninhalt über. Durch wiederholte Rectification gelingt es, eine grosse Menge einer zwischen 180—185° C. siedenden Flüssigkeit abzutrennen. Ihr Siedepunct ist 180°. Ihre Zusammensetzung ergiebt sich zu $C_8H_{10}O_3$ = Aethyldiessigsäure = $C.CH_3.O.CH_2.COC_2H_5O$) nicht $C.COCH_3.H_2.COC_2H_5O$.

$$C_2H_2NaO.OC_2H_5 + C_2H_3O.Cl = ClNa + C_6H_{10}O_3.$$

Die chemische Natur dieses Körpers, der besser acetonkohlensaures Aethyl benannt sein dürfte, ist jedoch von Geuther verkannt worden. Man hat es hier nicht mit einer Säure zu thun, sondern mit einem Aether. Es gelang nicht, Salze dieser angeblichen Säure darzustellen. Auch Geuther beschreibt diese immer nur als höchst leicht in der Wärme zersetzbare Verbindungen, die meistens durch diese in kohlensaure Salze verwandelt werden. Mit dieser Ansicht stehen auch Frankland's Versuche in Einklang, der durch Einwirkung, z. B. von Isopropyljodür auf die Natriumverbindung der vermeintlichen Säure einen Aethyläther der Isopropacetonkohlensäure erhal-

ten hat, während er nach der Ansicht von Geuther den Propyläther der Acetonkohlensäure hätte erhalten sollen.

Das acetonkohlensaure Aethyl ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, löslich in viel Wasser, mit Eisenchlorid giebt es eine dunkelrothe Färbung. Mit Baryt spaltet sich diese Verbindung in CO_2 und Aceton. Natrium löst sich darin in der Kälte stürmisch unter H-Entwicklung unter Bildung einer gelblichen, butterartigen Masse des natriumacetonsauren Aethers. Eine ätherische Lösung des acetonkohlensauren Aethyls nimmt Brom *ohne* Bromwasserstoff zu entwickeln auf. Es entsteht eine ölige, hellgelbe Flüssigkeit $C_6H_{10}O_3Br_2$, die schwerer als H_2O ist und einen eigenthümlichen, die Augen stark angreifenden Geruch besitzt. Sie zersetzt sich wenig bei 100°, stärker erhitzt, findet vollkommene Zersetzung statt.

Schliesslich bemerkt der Verf., dass der zwischen 200—210 siedende Theil der ursprünglich erhaltenen Flüssigkeit wahrscheinlich zweifach-acetylirtes acetonkohlensaures Aethyl ist. Der Verf. wird seine Untersuchung auch auf andere Säurechloride ausdehnen, ferner hat er mit Wasserstoff aus dem acetonkohlensauren Aethyl eine der Acetonsäure isomere Säure erhalten, deren Untersuchung er nach dem Erscheinen der Abhandlung von Wislicenus (diese Zeitschr. N. F. 4, 680) aufgegeben hat.

(Akad. z. Wien 58 [1868 am 23. Juli].)

Metallhaltige Aether. Von E. Lippmann. — 1. *Quecksilberacetonkohlensäure-Aether.* Wird Natriumacetonkohlensäure-Aether in Essigäther gelöst, mit Sublimat in Essigäther (Sublimat löst sich in bedeutenden Mengen in demselben auf) behandelt, so scheidet sich ein Niederschlag ab, der ein Gemenge von ClNa und der organischen Quecksilberverbindung ist. Dieses Gemenge wurde mit H_2O gewaschen um das ClNa zu lösen, eben so das überschüssige $HgCl_2$ zu entfernen. Es bleibt die Metallverbindung zurück, die, weil sie vollkommen unlöslich in H_2O, Alkohol und Aether ist, mit allen diesen Mitteln der Reinigung wegen nacheinander behandelt wird. Die Verbindung $C.ClHg.O.CH_3CO\,C_2H_5O$ stellt eine weisse amorphe, in allen Lösungsmitteln unlösliche, sehr beständige Verbindung dar, die weder durch kochendes Wasser, noch durch verdünnte organische oder Mineralsäuren zersetzt wird.

Wird diese Verbindung in Aether vertheilt und ein Strom Schwefelwasserstoff durchgeleitet, so bildet sich sofort Schwefelquecksilber. Man filtrirt dieses dann ab, und verdunstet die klare ätherische quecksilberfreie Lösung im Wasserbade. Der Rückstand besteht aus acetonkohlensaurem Aethyl, welches an seinem Siedepunkte (180°), wie an seiner Färbung durch Eisenchlorid erkannt wurde, weshalb die Quecksilberverbindung als Quecksilberacetonkohlensäure-Aether zu betrachten ist. Die Verbindung verbindet sich mit 2 Br, ohne Quecksilberbromid zu bilden, wenn man sie in Aether vertheilt und tropfenweise bis zur Lösung mit Brom behandelt. Das Dibromquecksilberacetonkohlensäure-Aethyl $C_6H_8HgO_3Br_2$ bildet, nach Verdunstung des Aethers, eine sehr schwere gelblich gefärbte stechend dem Dibromacetonkohlensäure-Aether ähnlich riechende Flüssigkeit, welche durch Wärme über 100° gänzlich zersetzt wird. Ueber Quecksilber- wie Brombestimmung dieser Verbindung wird Verf. später berichten, ebenso über die Darstellung von Blei wie Platinverbindungen, sowie über die Einführung 2atomiger organischer Radicale wie C_2H_4, C_5H_{10} in das Molecül des acetonkohlensauren Aethyls.

(Akad. z. Wien 58 [1868].)

Nachweisung von schwefliger und unterschwefliger Säure. Von E. Reichardt. — Statt diese Körper mit Hülfe von Salzsäure und Zink nachzuweisen, wendet der Verf. Aluminium und Salzsäure an. Das Zink ist leicht mit Schwefelverbindungen verunreinigt, das Aluminium hält sich auch in der Laboratoriumsluft frei von diesen Verunreinigungen. Aluminiumdraht löst sich in verdünnter Salzsäure langsam auf, so dass dasselbe Stück oft angewandt werden kann. Das Auftreten von Schwefelwasserstoff

beobachtete der Verf. noch genau, als eine Lösung von 1 Th. SO_2 in 500,000 Th. Wasser mit Aluminium und Salzsäure behandelt wurde.

(Z. analyt. Chem. 1868, 193.)

Beiträge zur Harnanalyse. Von C. Neubauer. — 1. Eigenschaften und Auffindung des oxalursauren Ammoniums im normalen Harn. Verf. hat die Angaben von Schunck in dieser Beziehung bestätigt und fügt neue Beobachtungen hinzu. Frischer Harn wurde langsam über Thierkohle filtrirt, die Kohle nachher mit destillirtem Wasser gewaschen, bis dieses keine Chloride und Phosphate mehr aufnahm, an der Luft getrocknet und schliesslich mit Alkohol wiederholt ausgekocht bis dieser nicht mehr gelb gefärbt wird. Der Alkohol wird abdestillirt und der Rest der Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Hierbei entwickelt sich nach der Angabe des Verf. ein furchtbarer Uringeruch. Der Rückstand wird mit lauwarmem Wasser ausgezogen, das eine zähe fettige Masse ungelöst lässt. Die braune wässerige Lösung liefert beim Verdampfen einen Syrup, von dem sich das oxalsaure Ammonium allmälig krystallinisch abscheidet. Verf hat beobachtet, dass die Abscheidung dieses Salzes sehr abgekürzt werden kann durch Dialyse. Das durch Pergamentpapier gegangene Diffusat erstarrt beim Eindampfen krystallinisch; die Krystalle werden mit Alkohol gewaschen, in heissem Wasser gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfernt und zur Krystallisation gebracht. — Die Ansbeute an oxalsaurem Ammonium ist sehr gering, Verf. hat bei seinen Arbeiten 300 Liter Urin filtriren müssen. Characteristisch für oxalursaures Ammonium sind folgende Reactionen: Das reine oxalursaure Ammonium krystallisirt auf dem Objectträger unter dem Mikroskop in langen, an den Enden zugespitzten, in Doppelbündel geordneten Nadeln. — Durch Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure geht die beschriebene Krystallisation in ein warziges Aggregat von Oxalursäure-Krystallen über. — Ueberschüssige Salpetersäure löst die Oxalursäure bei längerem Stehen, die Lösung giebt Krystalle von salpetersaurem Harnstoff. — Oxalursaures Ammonium giebt mit Chlorcalcium und Ammoniak keine Fällung. Erwärmt man das Gemisch, so scheidet sich Calciumoxalat ab, das an seiner characteristischen Form und der Unlöslichkeit in Essigsäure leicht erkannt werden kann und dessen Entstehung die schärfste Reaction auf Oxalursäure ist. — Eine mit Salzsäure gekochte Lösung von oxalursaurem Ammonium giebt gleich einen Niederschlag mit Chlorcalcium und Ammoniak. — Salpetersaures Silber giebt mit einer wässerigen Lösung von oxalursaurem Ammonium nicht gleich eine Fällung, erst allmälig scheiden sich feine Krystallnadeln ab, die sich nicht am Lichte schwärzen, sich in Ammoniak lösen und in ammoniakalischer Lösung gekocht werden können, ohne Abscheidung von metallischem Silber. — Bleizucker erzengt mit oxalursaurem Ammonium langsam einen krystallinischen Niederschlag. Unreines oxalursaures Ammonium kann man mit Bleizucker versetzen, die Lösung filtriren und das Filtrat sich selbst überlassen. Die sich dann absetzenden Krystalle sind vierseitige Prismen mit 6 Endflächen. — Auch Chlorcalium und Chlorzink erzeugen bei langem Stehen mit oxalursaurem Ammonium krystallinische Niederschläge. Der Verf. glaubt, dass das oxalursaure Ammonium fertig gebildet im Harn enthalten sei, der frische Urin zeigt beim Filter keine wahrnehmbare Zeichen von Zersetzung.

2. Ueber die Bildung der Oxalatsedimente im Urin. Schunck war der Ansicht, dass das oxalursaure Ammonium die Quelle für die aus Harn beim Stehen sich abscheidenden Oxalatniederschläge sei. Die Oxalsäure würde sich dann allmälig erst ausserhalb des Körpers, wenigstens der grössten Menge nach bilden. Dieser Ansicht tritt der Verf. entgegen. Er versetzte Urin mit oxalursaurem Ammonium und Chlorcalcium und beobachtete nun weder Oxalsäure so lange der Urin sauer reagirte, noch nachdem er eine alkalische Reaction angenommen hatte. Die Zersetzung des oxalursauren Ammoniums wird dagegen bis zur Bildung von Ammoniumcarbonat getrie-

ben. Verf glaubt, die im Harn vorkommende Oxalsäure sei ein Product unvollkommener Metamorphose, nicht nur der Harnsäure, wie Schunk annahm, sondern sämmtlicher beim Stoffwechsel im Organismus betheiligten Körper. Das oxalsaure Calcium ist gelöst im Harn durch das saure phosphorsaure Natrium und scheidet sich ab, sobald durch Gährung die saure Reaction vernichtet ist.

3. Abscheidung von Xanthin, Kreatinin und Harnstoff aus dem normalen Harne. Um diese Stoffe aus derselben Harnmenge zu gewinnen, fällt man mit einem Gemisch von Barytwasser und salpetersaurem Baryum die Schwefelsäure aus, zieht den klaren Urin ab und verdampft zur Syrupconsistenz. 50 Liter Urin geben so 4—5 Liter Rückstand. Diese Menge versetzt man mit 1 Pfd. käuflichem Ammoniak und fällt mit salpetersaurem Silber. Der Niederschlag enthält das Xanthin. Um dieses rein zu bekommen, wird der Silberniederschlag ausgewaschen, dann in möglichst wenig Salpetersäure (1,1 spec. Gew.) gelöst und die Lösung erwärmt, bis sie hellgelb geworden ist. Filtrirt man nun, so scheiden sich aus dem Filtrat hellgelbe Blätter von salpetersaurem Xanthinsilberoxyd ab. Der Niederschlag wird auf einem Filter zur Entfernung der Salpetersäure mit einer ammoniakalischen Silberlösung gewaschen, dann in Wasser suspendirt, das mit Salzsäure angesäuert ist, und schliesslich durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Lösung von salzsaurem Xanthin wird durch Thierkohle entfärbt und kann leicht nach der bekannten Methode von Scherer gereinigt werden. — Die ammoniakalische Mutterlauge vom Xanthinniederschlage wird zur Gewinnung von Kreatinin und Harnstoff verdampft. Riecht die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak, so filtrirt man von dem abgeschiedenen Silber ab und verdunstet nachher bis zu Syrupconsistenz. Der Rückstand wird mit dem gleichen Volum Alkohol gemischt, die Lösung von den abgeschiedenen Salzen nach 24 Stunden abfiltrirt und dann durch eine concentrirte alkoholische Lösung von Chlorzink das Kreatinin als Kreatininchlorzink gefällt, das leicht nach bekannter Methode auf reines Kreatinin verarbeitet werden kann. — Die Mutterlauge von dem Kreatininniederschlage endlich versetzt man mit dem gleichen Volum reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. Der nach 24 Stunden abgeschiedene salpetersaure Harnstoff wird auf Ziegelsteinen von der Mutterlauge befreit, in Wasser gelöst, durch Thierkohle entfärbt und die letzten Spuren von Gelbfärbung durch Zusatz von übermangansaurem Kalium zu der kochenden Lösung entfernt. Der salpetersaure Harnstoff kann dann leicht ganz reinen Harnstoff in grossen Mengen liefern, wenn man ihn mit kohlensaurem Baryt versetzt, nach dem Eindampfen das salpetersaure Baryum auskrystallisiren lässt und den dann bis zur Trockne verdampften Rückstand mit Alkohol (93 Proc.) auszieht. (Z. analyt. Chem. 1868. 225.)

Ueber das Uromelanin, ein Zersetzungsproduct des Urochroms. Von J. L. W. Thudichum. — Der Verf. nahm die Untersuchung eines Körpers wieder auf, den schon früher Preuss aus dem Harn abgeschieden hat. Reiner normaler menschlicher Harn wird in einem Schwefelsäureballon unter sorgfältigem Verschluss 12 Monate sich selbst überlassen, der dann zersetzte klare Harn auf dem Wasserbad eingedampft und die concentrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure behandelt. Uromelanin, Uropittin, Omicholin und Benzoësäure werden dadurch gefällt. Aus dem Niederschlage wird mit Wasser die Benzoësäure, mit kochendem Alkohol nachher Uropittin und Omicholin ausgezogen, unreines Uromelanin bleibt auf dem Filter zurück. Dieses wird in Kalilauge aufgenommen, die Lösung nach Absetzen des Schleimes filtrirt und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert. Der dadurch entstehende Niederschlag von Uromelanin wird mit Wasser, nachher mit Alkohol gewaschen, gesammelt und getrocknet. Um endlich die letzten Spuren von Uropittin zu entfernen, löst man das Uromelanin noch einmal in sehr verdünntem Ammoniak, dampft zur Trockne, setzt die anfängliche Menge Wasser zu und filtrirt. Die Lösung muss mit salpetersaurem Silber

einen Niederschlag geben, der 13,13 Proc. Ag enthält, wenn sie nur noch Uromelanin enthält. — Das reine Uromelanin ist ein amorpher glänzend schwarzer Körper, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Alkalien und Ammoniak und wird aus diesen Lösungen durch Säuren gefällt. Wendet man wenig Ammoniak zur Lösung an, so wird das Uromelanin auch durch Metallsalze gefällt; salpetersaures Silber bringt erst auf Zusatz von Essigsäure einen Niederschlag hervor. — Bei der trockenen Destillation giebt es weisse Dämpfe aus, die sich zu einem Oele verdichten. Das Oel ist neutral, bleicht Lackmus, enthält kein Anilin und giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd eine rothe Fällung. — Salpetersäure löst das Uromelanin leicht, ohne heftige Reaction; Wasser fällt aus dieser Lösung einen orangerothen Körper, der in Alkohol löslich ist und mit Baryt eine unlösliche Verbindung giebt. Dampft man die Lösung in Salpetersäure zur Trockne, so löst sich ein Theil des Rückstandes in Alkohol, der andere nicht. Rauchende Schwefelsäure löst das Uromelanin auf; aus der frisch bereiteten Lösung wird es durch Wasser gefällt, nach 24 stündigem Stehen wird durch Wasser nur ein Theil abgeschieden, den Rest (Sulfosäure?) kann man mit kohlensaurem Baryum abscheiden. — Frisch gefälltes Uromelanin wird in Wasser suspendirt durch Chlor in eine braune Substanz verwandelt, die in Alkohol löslich ist, sich nach dem Kochen der alkoholischen Lösung aber wieder in Flocken theilweise abscheidet. — Unter nicht näher ermittelten Umständen wird das Uromelanin in Alkalien unlöslich. Scherer hat nachgewiesen, dass der schwarze Farbstoff der Choroidea mit dem Uromelanin identisch ist, vielleicht enthält das Auge diese unlösliche Modification des Uromelanins. — Das aus frischem Harn gefällte Uromelanin ist identisch mit dem aus gefaultem Harn gewonnenen. — Durch eine grosse Anzahl von Analysen des reinen Uromelanins und seiner Salze kommt der Verf. zu der Formel: $C_{36}H_{43}N_7O_{10}$. Von Salzen des Uromelanins erhielt Thudichum folgende: Neutrales Silbersalz $C_{36}H_{41}N_7AgO_9$, erhalten durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer Lösung, die dargestellt war durch Verdampfen einer Auflösung von Uromelanin in ganz verdünntem Ammoniak zur Trockne und Aufnehmen des Rückstandes in Wasser. Als eine Lösung von Uromelanin in Ammoniak gekocht, aber nicht zur Trockne verdampft und dann mit salpetersaurem Silber versetzt wurde, zeigte der Niederschlag die Zusammensetzung: 2Ur auf 3Ag. Wendet man endlich zur Fällung mit Silber eine Lösung von Uromelanin in concentrirtem Ammoniak an, so bekommt man einen Niederschlag, der 3Ur auf 5 Ag enthält. — Durch Fällung ähnlicher Lösungen des Uromelanins durch Chlorbaryum bekam der Verf. drei Salze: 5Ur:2Ba 2Ur:1Ba 4Ur:3Ba . Von Calciumsalzen stellte er Combinationen dar von 5Ur:2Ca 4Ur:3Ca und 2Ur:3Ca Von Zinksalzen 3Ur:1Zn | 5Ur:2Zn | 2Ur:1Zn. Endlich ein Bleisalz 3Ur:2Pb. Das oben erwähnte durch Chlor veränderte Uromelanin entsprach der Formel: $C_{36}H_{38}Cl_5N_7O_{10}$.

Das Uromelanin ist ein Zersetzungsproduct des Urochroms. Vor der Luft geschützter Harn enthält das Uromelanin noch nicht, aber einen Körper, der an der Luft leicht sich schwärzt unter Sauerstoffaufnahme. Der Anwesenheit dieses Körpers schreibt der Verf. die Wirkung des Harns bei der Indigofärberei zu. Das Ammoniak des Harns sollte den Indigo lösen, die obige Substanz ihn reduciren. Aus welchem in dem thierischen Körper vorkommenden Stoff das Uromelanin oder die Muttersubstanz desselben, das Urochrom entstanden ist, hat der Verf. noch nicht bestimmt. Er neigt zu der Ansicht, dass das Urochrom ein Zersetzungsproduct des Hämoglobins ist. Unter dieser Voraussetzung wäre es möglich aus der leicht zu ermittelnden Menge Uromelanin, die im Harn enthalten ist, auf die vorhandene Menge Urochrom und daraus auf die in einer bestimmten Zeit zerstörte Menge Hämoglobin zu schliessen. Für physiologische Zwecke hält der Verf. desshalb die fernere Untersuchung des Uromelanins für sehr wichtig.

(J. pr. Chem. 104, 257.)

Ueber Conchinin.

Von O. Hesse.

(Ann. Ch. Pharm. 146, 357.)

In den sogenannten Fabrikrinden kommt neben Chinin, Chinidin und Cinchonin eine dem letzteren nahe stehende Base vor, welche bereits unter dem Namen Pitayin, Chinidin, β-Chinidin, β-Chinin, B-Chinin, krystallisirtes Chinoïdin und Cinchotin in der Literatur vorgekommen ist; Verf. nennt diese Base *Conchinin* (durch Versetzen der beiden ersten Vocale des Wortes Cinchonin gebildet). Ausser den vier genannten Basen kommen in den Fabrikrinden nur noch deren amorphe Modificationen vor, aber nur wenn die Rinden beim Einsammeln, Transport u. s. w. Schaden gelitten haben. Cinchonin und Conchinin sind rechtsdrehend und bilden mit Rechtsweinsäure leicht lösliche neutrale Salze, die durch verdünnte Seignettesalzlösung nicht gefällt werden; Chinin und Chinidin sind linksdrehend, bilden mit Rechtsweinsäure schwerlösliche neutrale Salze, die aus neutraler Lösung durch verdünnte Seignettesalzlösung fällbar und in letzterer unlöslich sind. Aus verdünnten Lösungen von Cinchonin und Conchinin fällt Jodkalium nur das letztere.

Jede Fabrikrinde enthält Conchinin, besonders die Pitoyarinde; letztere bis 1,6 Proc. Reicher als die Rinden und das beste Material zur Darstellung ist das Chinoïdin. Man schüttelt dasselbe gepulvert mit der achtfachen Menge Aether, giesst nach dem Absetzen den Aether ab, wiederholt diese Operation nach Bedarf, destillirt die filtrirte ätherische Lösung, löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure, vermischt die in der Wärme genau mit Ammoniak neutralisirte Lösung mit Seignettesalzlösung, bis kein krystallisirtes Chinin- und Chinidintartrat mehr ausfällt, wäscht diese mit verdünnter Seignettesalzlösung, behandelt das Filtrat mit Thierkohle und setzt zu der erwärmten verdünnten Lösung Jodkalium, worauf die Lösung beim Erkalten sich milchig trübt, bald aber Conchininjodhydrat als krystallinisches Pulver absetzt. (Aus concentrirter Lösung fällt Jodkalium eine harzige, schwer zu verarbeitende Masse.) Man wäscht das Jodhydrat mit Wasser, scheidet durch Ammoniak die Base daraus ab, löst sie in verdünnter Essigsäure, entfärbt die neutralisirte Lösung mit Thierkohle, fällt die Base durch Ammoniak und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Beim Erkalten desselben scheidet das Conchinin sich in grossen, vierseitigen, glänzenden, sehr leicht verwitternden Prismen ab. Wird die alkoholische Lösung abgedampft, so bleibt bei einer gewissen Concentration eine übersättigte Lösung, die tagelang in diesem Zustand bleibt, bei der geringsten Berührung aber zu einem Magma sehr dünner, leicht verwitternder Krystallnadeln erstarrt. Letztere erhält man auch beim Vermischen der heissen alkoholischen Lösung mit viel heissem Wasser. Aus Aether krystallisirt das Conchinin in Prismen. Auch aus heissem Wasser lässt es sich, wenn auch schwierig,

umkrystallisiren; da weder Chinin noch Cinchonin diese Eigenschaft zeigen, Chinidin aber in den Pitoyarinden nicht vorkommt, so folgert Verf., dass das vor langer Zeit von Peretti beschriebene, aus Wasser krystallisirbare Pitayin unreines Conchinin war. — Ein Thl. Conchinin löst sich bei 15° in 2000 Thl. Wasser, bei 10° in 35 und bei 20° in 22 Thl. Aether, bei 20° in 26 Thl. 80proc. Alkohol. Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen es in geringer Menge. Es schmilzt bei 168°, erstarrt krystallinisch, verkohlt bei stärkerem Erhitzen, giebt aber kein Sublimat wie Peretti's Pitayin. Die sauern wässerigen Lösungen, besonders die verdünnten, zeigen blaue Fluorescenz; die alkoholische Lösung giebt mit Chlor und Ammoniak eine ebenso intensiv grüne Färbung als das Chinin. Wird die Lösung in verdünnter Schwefelsäure einige Stunden lang in einem verschlossenen Gefäss auf 100° erhitzt, so geht es in die amorphe Modification über, die mit Jodwasserstoff ein leichtlösliches, nicht krystallisirbares Salz bildet. Daneben bildet sich ein gelber Farbstoff, der häufig in den Chinarinden vorkommt.

Bei 120° getrocknet hat das Conchinin die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Es scheint mehrere Hydrate zu bilden. Beim Fällen der verdünnten wässerigen Lösung des Chlorhydrats oder Sulfats mit Ammoniak entsteht ein amorpher Niederschlag, der sich bald in kleine Krystalle umsetzt, die sehr leicht verwittern, in unverwitterter Form aber noch unter 100° schmelzen. Dagegen schmelzen die aus Weingeist erhaltenen Krystalle — $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2^1/_2 H_2O$ — noch nicht bei 120°, verlieren bei dieser Temperatur nur $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser. An trockner Luft verwittern diese Krystalle, wenn sie sehr dünn sind, zu einem weissen Pulver; grössere werden nur opak. Der Wasserverlust beträgt in beiden Fällen $^1/_2 H_2O$, so dass der Rückstand $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$ ist.

Die *Conchininsalze* stehen den Cinchoninsalzen näher als den Chininsalzen.

Chlorhydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2, HCl + H_2O$. Lange asbestartige Prismen, bei 10° in 62,5 Thl. Wasser löslich, leicht in heissem Wasser und in Alkohol, kaum in Aether.

Platinsalz, im Exsiccator getrocknet $C_{20}H_{24}N_2O_2, 2HCl, PtCl_4 + H_2O$, bei 130° wasserfrei. Fällt aus der verdünnten wässerigen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Chlorhydrats als eigelber, in Wasser und Säuren fast unlöslicher Niederschlag.

Jodhydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2.HJ$ scheidet sich durch Jodkalium aus concentrirten Conchininsalzlösungen als weisses krystallinisches, aus kurzen Prismen bestehendes Pulver ab, aus warmer verdünnter wässeriger Lösung des Chlorhydrats dagegen in grossen, farblosen, aus Prismen zusammengesetzten Krystallblättern. Löst sich bei 10° in 1270 Thl. Wasser, nach de Vry bei 15° in 1250 Thl., löst sich auch in kochendem Wasser und in Alkohol schwer.

Saures Jodhydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2, 2HJ + 3H_2O$. Nach de Vry ein gelbliches, in 90 Thl. Wasser lösliches Salz, nach van der Burg

gelb- oder hellrothe Krystallbündel. Beim Vermischen der angesäuerten erwärmten Lösung des Bisulfats erhielt Verf. das Salz stets in grossen goldglänzenden Prismen, die ziemlich leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind, bei 120° schmelzen und unter Verlust des Krystallwassers braungelb werden. An feuchter Luft nehmen sie bei niederer Temperatur das Krystallwasser wieder auf und werden wieder hellgelb.

Nitrat $C_{20}H_{24}N_2O_2, HNO_3$. Krystallisirt aus Wasser in kurzen dicken Prismen, bei 15° in 85 Thl. Wasser löslich. Wird die wässerige Lösung zu schnell abgedampft, so scheidet es sich zuerst ölig ab, und schliesslich bleibt ein farbloser Firniss als Rückstand.

Sulfat $2C_{20}H_{24}N_2O_2, SH_2O_4 + 2H_2O$. Zarte weisse Prismen, die sich feucht am Licht nicht grün färben, leicht löslich in Alkohol und Wasser, kaum in Aether. 108 Thl. Wasser lösen bei 10° 1 Thl. Salz. — Verf. hat früher (Ann. Ch. Pharm. 135, 340) van Heijningen's β-Chininsulfat für Chinidinsulfat erklärt; Verf. findet dies jetzt bestätigt, ist der Ansicht, dass van Heijuiugen's β-Chinin ein Gemenge von Chinidin mit Conchinin sei. Chinidinsulfat ist für sich etwas leichter löslich in Wasser als Conchininsulfat; aus einer Lösung, die beide Sulfate enthält, schiesst aber zuerst nur Chinidinsulfat an, welches van Heijningen so in ziemlich reinem Zustand erhielt. Van Heijningen's γ-Chinin hält Verf. für ein Gemenge von viel Chinidin mit wenig Conchinin. — Unter dem Namen B-Chininsulfat kommt seit einiger Zeit ziemlich reines Conchininsulfat in den Handel; es ist billiger als Chininsulfat, sein therapeutischer Werth aber wohl nicht viel höher als der des Cinchonins. Von den zur Nachweisung einer Verfälschung des Chininsulfats mit Conchininsulfat vorgeschlagenen Methoden hält Verf. für gut die von Mann, welche auf dem ungleichen Verhalten der verschiedenen Sulfate zu mässig gesättigter Seignettesalzlösung beruht; sodann die von Kerner, wonach ein Conchinin enthaltendes Chininsulfat eine Lösung giebt, die mit der für Chinin zulässigen Menge Ammoniak versetzt einen bleibenden Niederschlag giebt.

Saures Sulfat $C_{20}H_{24}N_2O_2, S_2H_2O_4 + 4H_2O$. Lange asbestartige Prismen, bei 10° in 8,7 Thl. Wasser löslich.

Hyposulfit $2C_{20}H_{24}N_2O_2, S_2H_2O_3 + 2H_2O$. Kurze, glasglänzende, bei 10° in 415 Thl. Wasser lösliche Prismen, erhalten durch Wechselzersetzung des Chlorhydrats mit Natriumhyposulfit.

Saures Phosphat $C_{20}H_{24}N_2O_2, PH_3O_4$. Krystallisirt, wenn man die Base in der Wärme genau mit Phosphorsäure neutralisirt, beim Erkalten in kurzen, vierseitigen, von Domen begränzten Prismen; bei 10° in 131 Thln. Wasser löslich, auch in Weingeist ziemlich schwer löslich; die Lösungen röthen Lackmus.

Tartrat $2C_{20}H_{24}N_2O_2, C_4H_6O_6 + H_2O$; weisse seidenglänzende Prismen, bei 15° in 38,8 Thl. Wasser löslich.

Saures Tartrat $C_{20}H_{24}N_2O_2, C_4H_6O_6 + 3H_2O$; nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bildet es kurze, perlmutterglänzende Pris-

men, bei etwa 100° zu einer gelblichen Masse schmelzend, bei 10° in 400 Thln. Wasser löslich.

Conchinin-Antimonoxyd-Tartrat $C_{20}H_{24}N_2O_2, C_4H_5SbO_7 + 4H_2O$. Wird ein beliebiges leicht lösliches neutrales Salz in wässeriger Lösung warm mit Brechweinsteinlösung versetzt, so erfolgt beim Erkalten Anfangs milchige Trübung, dann Abscheidung langer seideglänzender Krystallnadeln, bei 20° in 540 Thl. Wasser löslich, bei 100° entweicht das Krystallwasser.

Succinat $2C_{20}H_{24}N_2O_2, C_4H_6O_4 + 2H_2O$; äusserst feine Prismen, die unter 100° zu einer gelblichen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse schmelzen, dabei das Krystallwasser verlieren. Löst sich nicht in Aether, leicht in Alkohol und Wasser, besonders beim Erwärmen, bildet dann übersättigte Lösungen, aus welchen sich das Salz nur langsam wieder abscheidet. Bei 10° in 41,5 Thl. Wasser löslich. Das *Acetat* blieb bei Concentration der Lösung als zähe syrupöse Masse, die selbst nach 10 Wochen keine Spur von Krystallisation zeigte. Van Heijningen's krystallisirtes β-Chininacetat hält Verf. für Chinidinacetat.

Gegen *Ferrocyankalium* verhält sich Conchinin wie Cinchonin; auf Zusatz desselben zu schwach angesäuerten, erwärmten Lösungen der Base entstehen goldglänzende Prismen, in zu concentrirten Lösungen ein gelber krystallinischer Niederschlag.

Die Formel des Chlorgold-Cinchonins ist in einer früheren Mittheilung des Verf.'s (diese Zeitschr. N. F. 1, 598) irrthümlich als $C_{20}H_{24}N_2O, 2HCl, AuCl_3$ angegeben, richtig ist sie $C_{20}H_{24}N_2O, 2HCl, 2AuCl_3$ zu schreiben.

In einem *Beitrag zur Chemie der Chinabasen* (Ann. Ch. Pharm. 147, 241) theilt Verf. ferner mit, dass das Chinidin ein *übersaures Tartrat* $C_{20}H_{24}N_2O, 2C_4H_6O_6 + 3H_2O$ bildet, welches sich, wenn man neutrales Chinidintartrat mit der zehnfachen Menge Wasser zum Kochen erhitzt und so lange Weinsäure zusetzt, bis fast Alles gelöst ist, beim Erkalten der filtrirten Lösung in langen weissen Prismen abscheidet. Kaltes Wasser zersetzt es allmälig unter Abscheidung eines weissen Pulvers. Kochendes Wasser wirkt schneller; das Salz zerfällt theilweise in neutrales Tartrat $2C_{20}H_{24}N_2O, C_4H_6O_6 + 2H_2O$, welches sich in kleinen Prismen abscheidet, und in freie Weinsäure, die den Rest des Salzes vor Zersetzung schützt und in Lösung hält. Daraus folgt, dass ein saures Chinidintartrat nicht darstellbar ist, und das, was Leers dafür hielt, nur neutrales Tartrat sein konnte. — Die neue Verbindung verliert bei 120° ihr Krystallwasser, schmilzt bei etwa 170° zu einer gelblichen Flüssigkeit, die sich bald unter Blasenwerfen dunkler färbt, wobei die amorphe Modification der Base entsteht. Das amorphe Chinidin wird nach Behandlung der sauren Lösung mit Thierkohle farblos erhalten, löst sich leicht in Alkohol und Aether, hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als farbloser Firniss, der beim Uebergiessen mit Salzsäure Kohlensäure entwickelt. Es treibt

das Ammoniak aus seinen Salzen aus, ist demnach eine stärkere Base als das Chinidin, und vielleicht identisch mit amorphem Cinchonin. Seine neutralen Salzlösungen werden durch verdünnte Seignettesalzlösung nicht gefällt. — Weinsäure hindert ebensowenig die Fällung des Chinidins durch Ammoniak, wie die der drei übrigen Chinabasen. Mit einem grossen Ueberschuss von Weinsäure giebt Chinin einen unkrystallisirbaren Syrup, Cinchonin und Conchinin nur die gewöhnlichen sauren Tartrate, dagegen kein übersaures Salz.

Ueber die Homologen des Naphtalins.

Von Rud. Fittig und J. Remsen.

(Vorläufige Mittheilung.)

Die Methode, welche der Eine von uns mit so glücklichem Erfolge zum synthetischen Aufbau der Benzolreihe angewandt hat, gestattet auch die bis jetzt noch ganz unbekannten Homologen anderer Kohlenwasserstoffe darzustellen. Wir haben uns überzeugt, dass man so z. B. die Homologen des Naphtalins fast ebenso leicht wie die des Benzols erhalten kann. Als wir unter Berücksichtigung aller der früher (Ann. Ch. Pharm. 144, 277) angegebenen Vorsichtsmassregeln ein Gemisch von Monobromnaphtalin und Bromäthyl bei Gegenwart von Aether mit überschüssigem Natrium in der Kälte zusammenbrachten, beobachteten wir fast genau dieselben Erscheinungen, wie bei der Darstellung des Aethylbenzols, nur war die Reaction etwas weniger energisch und das Abkühlen mit Eis war nicht erforderlich; Wasser genügte vollkommen dazu. Nachdem die Reaction beendigt und der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt war, ging bei hoher Temperatur eine schwach gefärbte Flüssigkeit über, die auch bei längerem Stehen flüssig blieb. Durch fractionirte Destillation liess sich diese leicht in Naphtalin und eine bei 251° siedende Flüssigkeit zerlegen, welche genau die Zusammensetzung des *Aethylnaphtalins* $C^{12}H^{12} = C^{10}H^{7}.C^{2}H^{5}$ besass. Die Quantität des regenerirten Naphtalins war nicht ganz unbeträchtlich, aber wir erhielten aus 100 Grm. Monobromnaphtalin doch etwa 20 Grm. reines Aethylnaphtalin.

Das Aethylnaphtalin ist eine farblose, bei 251° siedende Flüssigkeit von schwachem Geruch. Sein specifisches Gewicht ist ungefähr gleich dem des Wassers.

Wir sind jetzt damit beschäftigt, das Methylnaphtalin und andere Homologe des Naphtalins darzustellen und werden dann diese Kohlenwasserstoffe einem eingehenden Studium unterwerfen, von dem wir sehr interessante und wichtige Resultate erwarten. Wahrscheinlich wird es so gelingen den beiden grossen Gruppen der Sumpfgasderivate und der Benzolderivate eine dritte, die der Naphtalinderivate hinzuzufügen.

Göttingen, Januar 1869.

Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers.

Von Adolf Lieben.

(Ann. Ch. Pharm. 146, 180.)

Erste Abhandlung.

Untersuchungen über den gechlorten Aether und seine Derivate.

Verf. stellt eine Anzahl bereits früher von ihm und Baner publicirter Versuche mit noch nicht veröffentlichten zusammen; nur über die letzteren ist im Folgenden berichtet, bezüglich der ersteren vergl. Gmelin's Handb., 1. Supplembd., 343, sowie D. Z. N. F. 3, 181.

Methoxylchloräther. $\left.\begin{matrix} C_2H_3.Cl.CH_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O$. — Entsteht bei Einwirkung von Natrinmmethylat auf Bichloräther ($C_4H_8Cl_2O$), und wird ganz entsprechend wie der früher beschriebene Aethylchloräther dargestellt. Das Product der Einwirkung ist durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter wässeriger Kalilauge zu reinigen, dann der fractionirten Destillation zu unterwerfen; bei letzterer werden ausser dem bei 137° siedenden Methoxylchloräther geringe Mengen von Nebenproducten erhalten, die theils bei 70°, theils über 137° sieden, beide kohlenstoffreicher als Methoxylchloräther sind. Das spec. Gew. des letzteren ist 1,056 bei 13,5°.

Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Biäthoxyläther. Als 10 Grm. Biäthoxyläther mit 60 Grm. Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. im zugeschmolzenen Rohr zuerst über 3 Stunden im Wasserbad, dann 6 Stnnden lang auf 130° erhitzt wurden, entstand als Hauptprodnct Jodäthyl (über 17 Grm.), daneben etwas freies Jod, Kohle und kohlenähnliche noch jodhaltige Substanz; ausserdem hält Verf. die Bildung von etwas Alkohol für äusserst wahrscheinlich, weil nach dem Waschen des jodhaltigen Rohproducts mit Kalilauge neben Jodäthyl etwas Jodoform abdestillirt werden kann. Verf. giebt daher folgende Gleichung als eine die Reaction annähernd richtig ausdrückende:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3.(C_2H_5O)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O + 2HJ = 2C_2H_5J + C_2H_6O + 2H_2O + 2C.$$

Verf. ergeht sich im Anschluss an die mitgetheilte Reaction in Betrachtungen über den Gebrauch des Ausdrucks „Synthese", die im wesentlichen den Vorschlag des Verfs. enthalten, mit dem Ausdruck Synthese solche Reactionen zu bezeichnen, bei welchen ein Molekül des Productes mehr *direct* miteinander verbundene Kohlenstoffatome enthält, als die Moleküle der zur Reaction kommenden Körper. Danach ist die Bildung des Biäthoxyläthers keine Synthese, die Bildung des Aethylochloräthers und des Biäthyläthers dagegen beweisen sich als Synthesen durch die Bildung von mit Jodbutyl und Jodhexyl isomeren Jodüren unter der Einwirkung von Jodwasserstoff (diese Zeitschrift N. F. 3, 181).

Die bisher erwähnten Vorgänge gestatten auch die Annahme der Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\}O$ für den Bichloräther; die folgenden Versuche stellte

Verf. an, um zu beweisen, dass diesem Körper die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ zukommt.

Bei *Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Bichloräther* im zugeschmolzenen Rohr bei 140° spaltet sich das Phosphorperchlorid in Phosphortrichlorid und freies Chlor, welches substituirend auf den Bichloräther wirkt.

Einwirkung von Phosphortribromür auf Bichloräther. Phosphortribromür bereitet Verf., indem er auf Stücke reinen weissen Phosphors zuerst Bromdämpfe durch einen Strom von Kohlensäure leitet, schliesslich langsam Brom destillirt, und das Product rectificirt. Bei mehrstündigem Erhitzen von 3 Mol. Bichloräther mit etwas mehr als 2 Mol. Phosphortribromür auf 200° im zugeschmolzenen Glasrohr entsteht Bromäthyl, wahrscheinlich gemengt mit etwas Chloräthyl, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff, phosphorige Säure und Kohle:

$$3\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2PBr_3 = 3C_2H_5Br + 3HBr + 6HCl + 6C + P_2O_3.$$

Bei *Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Aethylchloräther*[1] entsteht Phosphortrichlorid und Chlor, welches substituirend auf den Aethylchloräther wirkt. Eine bei 230° aufgefangene Fraction des Productes hatte annähernd die Zusammensetzung eines Gemenges von 1 Thl. $C_8H_{10}Cl_4O$ mit 6 Thl. $C_6H_{11}Cl_3O$.

Bei *Einwirkung von Phosphortribromür auf Aethylchloräther* bei 180° bildete sich ausser einem unbedeutenden kohligen Rückstand Phosphorigsäureanhydrid, Bromäthyl, welches etwas chlorhaltig ist, höchst wahrscheinlich durch einen Gehalt an Chloräthyl, und ein bei 150° bis 160° destillirendes Product, welches keinen constanten Siedepunct hat, und bei der Analyse Zahlen ergab, die keiner einfachen Formel entsprechen, wohl aber gut stimmen für ein Gemenge von 20 Thln. $C_4H_8Br_2$ mit 11 Thln. C_4H_8ClBr. Verf. schliesst aus diesem Versuch, dass er gegen die Formel $\left.\begin{matrix}C_8H_4.C_2H_5\\C_2H_4.Cl\end{matrix}\right\}O$ für Aethylchloräther spreche; bei Annahme derselben wäre die Bildung von C_2H_4ClBr und C_4H_9Br zu erwarten; beide Körper haben sich nicht gebildet. Der Chlorgehalt des Bromäthyls kann nicht durch eine Beimengung von C_2H_4ClBr bedingt sein, weil einerseits der Siedepunct bei nur etwa 40° liegt, andererseits eine solche Beimengung den Kohlenstoffgehalt des Bromäthyls erniedrigen müsste, während Verf. ihn zu hoch fand, wie es bei einem Gemisch von Bromäthyl mit Chloräthyl sein muss. — Bei Annahme der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3.Cl.C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ dagegen interpretirt sich der Vorgang durch die Gleichung:

1) Bei der Darstellung von Aethyl- und Methylchloräther schrieben Verf. und Bauer früher vor, das Rohproduct mit alkoholischer Kalilauge zu kochen. Verf. zieht jetzt die Anwendung concentrirter wässeriger Kalilauge vor. Den Siedepunct des Aethylchloräthers findet Verf. bei ungefähr 141°

$$3\left(\begin{matrix}C_2H_3Cl.C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O\right) + 2PBr_3 = 3C_2H_3.C_2H_5.ClBr + 3C_2H_5Br + P_2O_3,$$

wenn man annimmt, dass ein Theil des Chlorbromürs $C_2H_3.C_2H_5.BrCl = C_4H_8ClBr$ in Wechselwirkung mit Bromäthyl oder vielleicht mit überschüssigem Bromphosphor tritt und sein Chlor theilweise gegen Brom austauscht. — Zu Gunsten der Formel $\begin{matrix}C_2H_4.C_2H_5\\C_2H_4Cl\end{matrix}\Big\}O$ liesse sich noch eine dritte Auffassung der Reaction geltend machen, wenn man nämlich annähme, das im Bromäthyl austretende Aethyl sei dasjenige, welches durch Zinkäthyl in den Bichloräther eingeführt ist. Bezeichnet man dieses Aethyl mit Ae, so hätte man die Gleichung:

$$3\begin{matrix}C_2H_4.Ae\\C_2H_4Cl\end{matrix}\Big\}O + 2PBr_3 = P_2O_3 + 3AeBr + 3\begin{cases}C_2H_4Br\\C_2H_4Cl\end{cases}.$$

Verf. hält diese Auffassung für sehr unwahrscheinlich, hat auch eine positive Widerlegung derselben gefunden in der

Einwirkung von Phosphortribromür auf Methylchloräther. Bei dieser müssten, wenn die zuletzt erwähnte Auffassung richtig wäre, Brommethyl und ebenfalls das Chlorbromür $\begin{cases}C_2H_4Br\\C_2H_4Cl\end{cases}$ entstehen. Dies ist nicht der Fall, denn als Verf. 13 Grm. Methylchloräther mit 22 Grm. PBr_3 16 Stunden lang auf 180° erhitzte, entstand Phosphorigsäureanhydrid, Bromäthyl (wieder etwas chloräthylhaltig) und eine bei 130° bis 140° siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung einem Gemenge von 100 Thl. $C_3H_6Br_2$ mit 165 Thl. C_3H_6ClBr entsprach. Dagegen ist weder CH_3Br noch C_2H_4ClBr entstanden, und entspricht deshalb dem Vorgang im Wesentlichen die Gleichung:

$$3\left(\begin{matrix}C_2H_3.CH_3.Cl\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O\right) + 2PBr_3 = 3C_2H_3.CH_3.ClBr + 3C_2H_5Br + P_2O_3.$$

Einwirkung von Wasser auf Bichloräther. Schüttelt man Bichloräther mit überschüssigem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, so löst sich der grösste Theil unter Erwärmung und Bildung von Salzsäure auf. Trennt man die wässerige Lösung von dem ausgeschiedenen Oel, neutralisirt die freie Säure mit Marmor und destillirt, so kann man aus den ersten Destillaten durch Zusatz von allerlei Salzen eine flüssige obere Schicht abscheiden, die Alkohol und daneben eine chlorhaltige, schwer flüchtige, durchdringend scharf riechende Substanz enthält, welche ammoniakalische Silberlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt, mit Kali ähnlich wie Aldehyd verharzt und in Wasser wenig löslich ist. Da der Alkohol bei dieser Reaction als Hauptproduct auftritt, und man nicht annehmen kann, dass Einwirkung von Wasser auf Bichloräther eine totale Zerstörung des Molecüls und Umlagerung der Atome bewirkt, so folgert Verf., dass der Bichloräther die Gruppe C_2H_5 bereits fertig gebildet enthält, demnach die Formel $\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O$ hat.

Eine neue Bildungsweise des Sulfobenzids.

Von Karl Knapp.

Lässt man Schwefelsäureoxychlorid (1 Acq.) zu Benzol (2 Aeq.) fliessen, so findet äusserst heftige Einwirkung statt und die Flüssigkeit färbt sich, Mengen von Salzsäure ausstossend, stark braun. Erwärmt man schliesslich etwas und giesst dann die ganze Masse in Wasser, so scheidet sich ein gelblich-weisser krystallinischer Körper aus, der sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol als fast reines Sulfobenzid erwies. Aussehen und Löslichkeitsverhältnisse kennzeichneten es als solches; der Schmelzpunct wurde 125—126° C. gefunden, während Otto und Freund ihn zu 128—129° C. angeben. Der Erstarrungspunct liegt bei 110—113° C. Die Analyse ergab 66,24 Proc. C und 5,19 H anstatt 66,05 Proc. C und 4,59 H.

Neben Sulfobenzid schied sich in Wasser noch ein öliges Product aus, das durch Geruch und sonstige Eigenschaften als Benzolsulfonchlorid erkannt wurde.

Ausser diesen beiden Körpern entstand noch eine kleinere Menge Benzolsulfosäure.

Es hatten hier also alle drei wahrscheinlichen Einwirkungsarten des Schwefelsäureoxychlorids auf Benzol

$$SO_2.HO.Cl + C_6H_6 = C_6H_5.SO_2.OH + HCl \text{ oder } C_6H_5SO_2.Cl + H_2O$$
$$\text{und } SO_2.HO.Cl + 2C_6H_6 = C_6H_5—SO_2—C_6H_5 + H_2O + HCl.$$

nebeneinander stattgefunden. Die Bildung von Sulfobenzid ist jedoch so vorwiegend, dass diese Reaction vielleicht mit Vortheil zur Darstellung von Sulfobenziden überhaupt benutzt werden kann.

Die Beantwortung der Frage über die Lagerung der Schwefel- und Sauerstoffatome im Sulfobenzid hängt offenbar jetzt von der Hypothese ab, die man sich über die Constitution der Schwefelsäure selbst macht.

Obiger Versuch wurde im Kolbe'schen Laboratorium zu Leipzig ausgeführt.

Studien über die Eiweisskörper.

Von A. Danilewsky,
Prof. der physiologischen Chemie an der Universität zu Kasan.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von einer physikalischen Hypothese geleitet, bin ich allmälig auf einen Untersuchungsweg der Eiweissstoffe geführt worden, auf welchem ich mehrere für die Chemie und Physiologie dieser Körper wichtige Data gewonnen habe. Durch diese vorläufige Mittheilung beabsichtige ich nur die Selbständigkeit meiner Untersuchungsmethoden zu sichern.

Im Eiweiss des Hühnereies existirt unter Anderem ein Körper („*Albumin*“ im strengeren Sinne), welcher nach der vollständigen Reinigung den grössten Schwefelgehalt unter allen bekannten Eiweissstoffen zeigt, die merkwürdige Eigenthümlichkeit besitzt auf das polarisirte Licht *nicht* einzuwirken und gegen gewisse Flüssigkeiten ein stark ausgeprägtes Verhalten eines Colloids äussert. Aus diesem Körper lässt sich durch gewisse Einwirkungen eine Reihe von Eiweisskörpern darstellen, deren Eigenschaften und Zusammensetzung untereinander in einem bestimmten Zusammenhang stehen. Sie wirken sämmtlich auf das polarisirte Licht und sind linksdrehend.

Meine weitern Erfahrungen über diese Körper haben mich zu der Ansicht geführt, dass der Schwefel in zwei Zuständen in denselben enthalten ist. Im Albuminmolecül (s. ob.) z. B. sind $^2/_3$ des ganzen Schwefelgehaltes *mittelbar*, $^1/_3$ aber *unmittelbar* mit Sauerstoff verbunden.

Folgende kleine Tabelle stellt eine Reihe dieser Körper in Beziehung auf ihren Schwefelgehalt in Procenten zusammen.

	Der ganze Schwefelgehalt.	Der mittelbar mit O verbundene S.	Der unmittelbar mit O verbundene S.
Albumin (s. ob.)	2,0	1,3	0,7
Albumin *a*	1,3	0,6	0,7
Albumin *b*	1,1	0,4	0,7
Albumin *c*	0,9	0,2	0,7

Wie man sieht, scheiden sich in einzelnen Fällen verschiedene Mengen des mittelbar mit Sauerstoff verbundenen Schwefels aus. Nimmt man die kleinste sich ausscheidende Schwefelmenge als Einheit, so sind im Albuminmolecül *neun* solche Einheiten vorhanden, und soll sich diese kleinste Menge durch weitere Untersuchungen als gleich einem Aequivalent herausstellen, so muss das genannte Molecül *nicht weniger* als *neun* Aequivalente Schwefel enthalten. Durch besondere Behandlung kann man aus dem Albumin *c* einen Eiweisskörper gewinnen, in dem nur oxydirter Schwefel geblieben ist.

Diese Umwandlungen des Albumins in Albumin *a*, *b*, *c* und in den letztgenannten Eiweisskörper sind von noch anderweitigen Spaltungen des Albumins begleitet, welche das hellste Licht über die Structur seines Molecüls zu werfen versprechen. Ich will jetzt nur eine der von mir gefundenen Verbindungen dieser Spaltungen erwähnen, nämlich einen krystallisirbaren, nach allgemeinem Verhalten, dem Protagon ähnlichen Körper, unter dessen Spaltungsproducten ich bis jetzt Fettsäuren, Neurin und *Cholalsäure* gefunden habe. Dieser protagonähnliche Körper enthält *keine Phosphorsäure*, anstatt dieser scheint in ihm die Cholalsäure eingeschalten zu sein.

Diese Spaltungsproducte verschiedener Albumine bieten ein hohes Interesse schon aus dem Grunde dar, weil sie einige der schwersten

und wichtigsten Fragen der Physiologie lösen und der Lösung vieler anderer einen mächtigen Anstoss geben. Dieses Interesse veranlasst mich meine ganze freie Zeit diesem Studium zu widmen und ich beabsichtige die gewonnenen Resultate baldmöglichst in einer ausführlichen Beschreibnng dem wissenschaftlichen Publicum vorzulegen.

Kasan, den 22/10. December 1868.

Ueber einige Derivate des Thymols.

Von A. Engelhardt und P. Latschinoff.

Methylthymol $C^{10}H^{13}O(CH^3)$. Man erhält diese Verbindung indem man eine alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Thymol und von Kalihydrat mit überschüssigem Jodmethyl kochen lässt. Die Reaction verläuft dabei ganz glatt nach der Gleichung $C^{10}H^{13}O(H) + KHO + CH^3J = C^{10}H^{13}O(CH^3) + H^2O + KJ$. Jodkalium scheidet sich aus, das entstandene Methylthymol bleibt dagegen in der Lösung. Es wurde aus der alkoholischen Lösung durch Wasser ausgefällt, mit Kalilauge behandelt und rectificirt. Das Methylthymol ist eine bei 205° siedende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche, ölartige Flüssigkeit von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Spec. Gewicht bei 18° = 0,941.

Aethylthymol $C^{10}H^{13}O(C^2H^5)$. Diese Verbindung wurde zuerst von Jungfleisch (Bul. Soc. ch. 1865, 17 u. d. Z. N. F. 1, 531) durch Erhitzen des Thymolnatriums mit Jodäthyl dargestellt. Wir haben denselben Körper beim Kochen einer alkoholischen Lösung des Thymols mit Kalihydrat und Jodäthyl erhalten.

Amylthymol $C^{10}H^{13}O(C^5H^{11})$. Diese Verbindung lässt sich auf dieselbe Weise wie die früher beschriebenen darstellen. Sie bildet sich auch beim Erhitzen des Jodamyls mit Thymolnatrium. Das Amylthymol stellt eine in Wasser unlösliche, bei 238—243°, unter theilweiser Zersetzung siedende ölartige Flüssigkeit dar.

Wir haben auch Versuche gemacht den alkoholischen Wasserstoff des Thymols durch zwei- und dreiatomige Radicale zu ersetzen und dabei folgende Resultate bekommen.

Cumolthymol $(C^{10}H^{13}O)^2(C^{10}H^{12})$. Erwärmt man 2 Mol. Thymol mit 2 Mol. Kalihydrat und einem Mol. Chlorcumol $C^{10}H^{12}Cl^2$ (durch Einwirkung des Phosphorchlorids auf Cuminaldehyd dargestellt), so scheidet sich Chlorkalium aus und die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt liefert ein in Kalihydrat unlösliches Oel, welches nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Das Cumolthymol krystallisirt in, bei 157° schmelzenden, rhombischen Tafeln.

Beim Kochen einer alkoholischen Lösung der 3 Mol. Thymol mit 3 Mol. Kalihydrat und 1 Mol. Chloroform $CHCl^3$ wird auch Chlorkalium gebildet. Aus der alkoholischen von dem KCl abfiltrirten Lö-

sung fällt Wasser ein braunes Oel nieder. Wenn man Benzotrichlorid $C^7H^5Cl^3$ unter denselben Umständen mit Thymol und Kalihydrat zusammenbringt, so bemerkt man ganz analoge Erscheinungen. Das dabei mit Wasser ausgeschiedene braune Oel wird beim Erwärmen mit Schwefelsäure in *Benzoësäure* und *α Thymolsulfosäure* zerlegt.

Benzoylthymol $C^{10}H^{13}O(C^7H^5O)$. Das Benzoylthymol bildet sich unter Entwickelung von Salzsäure beim Erwärmen des Thymols mit Chlorbenzoyl. Nach der Behandlung des Rohproductes mit einer warmen kohlensauren Natronlösung und kalter Kalilauge erhält man das Benzoylthymol als ein in der Kältemischung nicht erstarrendes, ohne Zersetzung destillirbares Oel. Beim längeren Aufbewahren erstarrt das Oel zu einer krystallinischen Masse.

Das Benzoylthymol stellt eine krystallinische, schon bei der Wärme der Hand schmelzende Masse dar. Es löst sich leicht in Aether. Beim Erwärmen mit gewöhnlicher Schwefelsäure wird das Benzoylthymol in Benzoësäure und *α* Thymolsulfosäure zerlegt.

Phosphorsaures Thymol $(C^{10}H^{13}O)^3PO$. Wenn man Thymol mit Phosphoroxychlorid erhitzt, so entwickelt sich Salzsäure und es entsteht nach folgender Gleichung $3(C^{10}H^{13}OH) + POCl^3 = (C^{10}H^{13}O)^3PO + 3HCl$ phosphorsaures Thymol. Das bei dieser Reaction erhaltene Product wurde mit Kalilauge behandelt, in Aether aufgelöst, mit Chlorcalcium getrocknet und das nach dem Verdampfen des Aethers zurückgebliebene Oel bis 200° erhitzt, wobei ein bräunliches Oel erhalten wurde. Beim längeren Stehen erstarrte dieses Oel zu einer krystallinischen Masse, die nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier aus Aether umkrystallisirt wurde.

Erwärmt man 4 Mol. Thymol mit 1 Mol. Phosphorchlorid, so bildet sich unter Entwickelung von Salzsäure ein braunes Oel. Beim Erhitzen dieses Oels bis 230° geht eine kleine Menge Flüssigkeit über und das in der Retorte zurückgebliebene Oel erstarrt nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse des phosphorsauren Thymols. Das phosphorsaure Thymol ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in absolutem Alkohol scheidet sich das phosphorsaure Thymol in grossen durchscheinenden Prismen mit Fettglanz aus. Aus ätherischer Lösung krystallisirt es in platten Nadeln. Es schmilzt bei 59°.

Thymolsulfosäuren. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Thymol erhielt Lallemand (Ann. Ch. Pharm. 101, 119; 102, 119) eine Thymolsulfosäure $C^{10}H^{12}(HSO^3)OH$, welche lösliche und gut krystallisirbare Baryum- und Bleisalze gab. Wir haben die Producte dieser Reaction genauer studirt und darunter drei verschiedene Thymolsulfosäuren, die wir mit α, β, γ bezeichnen wollen, und eine Thymoldisulfosäure gefunden.

α Thymolsulfosäure ist das Hauptproduct der Reaction der gewöhnlichen Schwefelsäure auf Thymol bei niedriger Temperatur. Man erhält sie ganz rein ohne die kleinste Beimischung der β- und γ-Säure, wenn man das erste Chloranhydrid der Schwefelsäure SO^3HCl auf

Thymol einwirken lässt. Setzt man zu Thymol nach und nach das Chloranhydrid SO^3HCl, so entsteht unter Salzsäureentwickelung die nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrende α Thymolsulfosäure. Die erhaltene krystallinische Masse in Wasser aufgelöst und mit Baryumcarbonat neutralisirt liefert das Baryumsalz nur der α Thymolsulfosäure. β- und γ Säuren bilden sich dabei gar nicht.

α Thymolsulfosäure entsteht auch in grösserer Menge, wie wir schon früher erwähnt haben, bei der Einwirkung der gewöhnlichen Schwefelsäure auf Thymol bei niedriger Temperatur. 60 Grm. Thymol wurden mit 40 Grm. gewöhnlicher Schwefelsäure zusammengebracht und an einem warmen Orte (ungefähr 50°) stehen gelassen. Nach einiger Zeit wird das Gemisch fest. Die feste krystallinische Masse wurde in Wasser aufgelöst, die Lösung von dem ausgeschiedenen unzersetzten Thymol abfiltrirt, mit Aether geschüttelt und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Beim Eindampfen dieser Lösung schied sich eine grosse Menge des Baryumsalzes der *α Thymolsulfosäure* in schönen Krystallen ab. Aus den letzten Mutterlaugen, neben den Krystallen des α Salzes schieden sich schwerlösliche, aus Blättchen bestehende Krystalle, die ganz verschieden von den Krystallen des α Salzes waren, ab. Diese letzte Krystallisation nebst der Mutterlauge wurde in Wasser aufgelöst und in Kaliumsalz verwandelt. Beim Einengen der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes wurde eine Krystallisation der in Wasser schwerlöslichen Blättchen des Kaliumsalzes der *β Thymolsulfosäure* erhalten. Die Mutterlauge der ersten Krystallisation wurde bis zur Trockne eingedampft und die trockene Masse in kochendem 90proc. Alkohol aufgelöst. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung krystallisirte zuerst in Nadeln des in Alkohol schwerlösliche Kaliumsalz der *Thymoldisulfosäure* aus, die Mutterlauge von diesen Nadeln lieferte beim Eindampfen das leichtlösliche Kaliumsalz der *α Thymolsulfosäure.* Das hauptsächliche Product dieser Reaction ist demnach die α Thymolsulfosäure. Die Salze der β Thymolsulfosäure und Thymoldisulfosäure wurden nur in sehr kleinen, kaum zur Analyse genügenden Mengen erhalten.

α Thymolsulfosaures Kalium $C^{10}H^{12}(KSO^3)OH + 2^1/_2H^2O$ ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus sehr stark eingeengten Lösungen in schönen durchsichtigen rhombischen Tafeln oder in grossen Prismen. Es löst sich auch leicht in kochendem 90proc. Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in grossen rhombischen Tafeln. Die Krystalle verwittern bald an der Luft.

α Thymolsulfosaures Baryum $C^{10}H^{12}(BaSO^3)OH + 2H^2O$. Dieses Salz ist leicht löslich in kochendem Wasser; es krystallisirt beim Erkalten der wässerigen Lösungen in schönen durchsichtigen platten Prismen. Das Salz zersetzt sich beim Erwärmen auf 100°.

α Thymolsulfosaures Blei $C^{10}H^{12}(PbSO^3)OH + 2H^2O$ ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus stark eingeengten Lösungen in sternförmig vereinigten feinen Nadeln. Es löst sich leicht in kochendem 90proc. Alkohol; beim Erkalten gesteht die alkoholische

Lösung zu einer Masse feiner seidcglänzender Nadeln. Das Salz zersetzt sich bei 110°.

α Thymolsulfosaures Kupfer scheidet sich aus alkoholischen Lösungen in undeutlichen Krystallkrusten aus. Die Salze der αThymolsulfosäure werden durch Eisenchlorid schön dunkelviolett gefärbt.

β Thymolsulfosäure bildet sich in kleinen Mengen bei der Einwirkung der gewöhnlichen Schwefelsäure auf Thymol. Characteristisch für diese Säure ist die Schwerlöslichkeit ihres Kaliumsalzes in Wasser.

β Thymolsulfosaures Kalium $C^{10}H^{12}(KSO^3)OH + H^2O$ löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in kochendem. Es krystallisirt beim Erkalten einer kochenden wässerigen Lösung in dünnen Blättchen. Das Salz zersetzt sich beim Erwärmen über 115°. Eine Lösung des βthymolsulfosauren Kaliums färbt sich mit Eisenchloridlösung schön violettblau.

γ Thymolsulfosäure. In der Absicht, die Thymoldisulfosäure zu erhalten, haben wir 20 Grm. Thymol mit 80 Grm. einer Mischung von gewöhnlicher Schwefelsäure mit stark rauchender Schwefelsäure zusammengebracht. Nach dem vollständigen Auflösen des Thymols wurde die erhaltene schwarzgefärbte Masse einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich schweflige Säure entwickelte. Das Product wurde in Wasser aufgelöst, mit Baryumcarbonat neutralisirt und die abfiltrirte Lösung des Baryumsalzes bis zur Krystallisation eingedampft. Es schied sich zuerst ein Baryumsalz aus, welches sich als isomer mit αthymolsulfosaurem Baryum erwies. Dieses von dem αSalz durch Krystallform, leichtere Löslichkeit in Wasser, Unzersetzbarkeit bei 100°, sich unterscheidende Salz ist das Baryumsalz der isomeren *γ Thymolsulfosäure.* Die Mutterlaugen von dem Salze gaben, stark eingeengt, neue Krystallisationen des Baryumsalzes. Da aber bei der Untersuchung dieser Krystalle sich herausgestellt hat, dass sie auch das Baryumsalz der Thymoldisulfosäure enthalten, so wurde eine Trennung beider Salze durch ihre Umwandlung in Kaliumsalze vorgenommen. Die Lösung des Kaliumsalzes wurde bis zur Trockne eingedampft und die trockene Masse in kochendem Alkohol aufgelöst. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schieden sich im kalten Alkohol schwer lösliche Nadeln des *thymoldisulfosauren Kaliums* ab. Aus der Mutterlauge wurden beim Eindampfen körnige Massen des Kaliumsalzes der *γ Thymolsulfosäure* erhalten.

γ Thymolsulfosaures Baryum $C^{10}H^{12}(BaSO^3)OH + 1\frac{1}{2}H^2O$ ist leichter löslich in Wasser als das entsprechende Salz der αThymolsulfosäure und krystallisirt daraus in büschelförmig vereinigten Nadeln. Das Salz zersetzt sich nicht unter 120°.

γ Thymolsulfosaures Kalium $C^{10}H^{12}(KSO^3)OH + H^2O$ ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung schiesst das Salz in körnigen Massen an. Es zersetzt sich nicht bei 135°.

Thymoldisulfosäure. Man erhält diese Säure, wie oben angedeutet, bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Thymol.

Thymoldisulfosaures Kalium $C^{10}H^{11}(KSO^3)^2OH + 1^1/_2H^2O$ ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem. Beim Erkalten einer kochenden alkoholischen Lösung krystallisirt es in langen feinen glänzenden Nadeln. An der Luft zerfallen diese Nadeln sogleich in ein weisses Pulver. Lallemand (Ann. Ch. Pharm. 102, 119) hat die Einwirkung der Schwefelsäure auf Thymol bei hoher Temperatur untersucht und dabei gefunden, dass bei dem Erwärmen des Thymols mit Schwefelsäure auf 240° unter Freiwerden von schwefliger Säure eine zähe Masse erhalten wird, die in Wasser anfgelöst und mit Baryumcarbonat neutralisirt ein leicht lösliches Baryumsalz liefert, dessen Lösung beim Eindampfen zu einer gummiartigen Masse erstarrt. Lallemand giebt für dieses Baryumsalz, bei 120° getrocknet, die Formel $C^{10}H^{11}(BaSO^3)O$. Wir haben gefunden, dass beim Erwärmen des Thymols mit Schwefelsäure auf 240° unter Entwickelung von schwefliger Säure sich eine leicht lösliche Sulfosäure bildet, deren Baryumsalz unkrystallisirbar und in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich ist. Das Salz wird aus seiner wässerigen Lösnng durch Alkohol als ein amorpher Niederschlag ausgefällt. Dieser Niederschlag enthält 34,31 Proc. Ba, 21,70 Proc. C und 2,24 Proc. H. Die Lösungen dieses Salzes werden durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Methylthymolsulfosäure $C^{10}H^{12}(HSO^3)O(CH^3)$. Man erhält diese Säure bei der Einwirknng der Schwefelsäure anf Methylthymol. Das Methylthymol wurde mit gewöhnlicher Schwefelsäure zusammengebracht und auf dem Wasserbade bis zur Entwickelnng der schwefligen Säure erwärmt. Die erhaltene dicke Flüssigkeit wnrde in Wasser aufgelöst und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Beim Eindampfen der Lösung des Baryumsalzes schieden sich zuerst kleine Warzen des methylsulfosauren Baryums ab. Die von diesem Salze abfiltrirte Mutterlauge enthält noch ein anderes Salz, welches selbst beim Eindampfen der Lösung bis zur Syrupdicke nicht krystallisirt.

Methylthymolsulfosaures Baryum $C^{10}H^{12}(BaSO^3)O(CH^3) + 1^1/_2H^2O$ ist sehr leicht löslich in kochendem Wasser, etwas leichter im kalten und krystallisirt beim Erkalten einer kocheuden wässerigen Lösung in kleinen Warzen.

Aethylthymolsulfosäure. Aethylthymol löst sich in gewöhnlicher Schwefelsäure unter Bildung von Aethylthymolsulfosäure auf. Bei der Einwirkung des Jodäthyls auf die αthymolsulfosauren und auf die γthymolsnlfosauren Salze erhält man die entsprechenden äthylthymolsulfosauren Salze.

αAethylthymolsulfosäure. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade einer alkoholischen Lösnng von 1 Mol. αthymolsulfosauren Kalium und 1 Mol. Kalihydrat mit überschüssigem Jodäthyl scheidet sich Jodkalium aus und man erhält das αäthylthymolsulfosaure Kalium nach der Gleichung $C^{10}H^{12}(KSO^3)OH + KHO + C^2H^5J = C^{10}H^{12}(KSO^3)O(C^2H^5) + H^2O + KJ$. Nach dem längeren Erwärmen des Gemisches wurde die Lösnng bis zur Trockne eingedampft und die trockene

Masse aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich das in kaltem Wasser schwer lösliche Kaliumsalz der Aethylthymolsulfosäure ab.

α Aethylthymolsulfosaures Kalium $C^{10}H^{12}(KSO^3)O(C^2H^5)$ ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in kochendem und krystallisirt beim Erkalten einer kochenden wässerigen Lösung in schönen dünnen Tafeln. Das Salz zersetzt sich nicht bei 140°.

α Aethylthymolsulfosaures Baryum $C^{10}H^{12}(BaSO^3)O(C^2H^5) + 1\frac{1}{2}H^2O$. Beim Zusammenbringen einer Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum fällt das in kaltem Wasser schwer lösliche Baryumsalz nieder. Dieses Baryumsalz löst sich leichter im kochenden Wasser und krystallisirt beim Erkalten einer kochenden Lösung in schönen dünnen Blättchen.

Beim Vermischen einer Lösung des Kaliumsalzes mit essigsaurem Blei fällt das in kaltem Wasser schwer lösliche Bleisalz als ein weisser krystallinischer Niederschlag nieder. Das Bleisalz löst sich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in schönen platten Nadeln.

Eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes mit Chlormagniumlösung versetzt giebt einen weissen Niederschlag des Magniumsalzes. Der Niederschlag löst sich beim Kochen im Wasser auf und krystallisirt nach dem Erkalten in Blättchen.

Das Aethylthymol löst sich beim Erwärmen in gewöhnlicher Schwefelsäure unter Bildung einer in Wasser löslichen Sulfosäure auf. Die erhaltene Masse wurde in Wasser aufgelöst und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Beim Eindampfen der abfiltrirten Lösung schied sich zuerst ein in kaltem Wasser schwer lösliches Baryumsalz aus; die von diesem schwerlöslichen Baryumsalze abfiltrirte Mutterlauge enthält ein anderes in Wasser und Alkohol leicht lösliches unkrystallisirbares Salz.

Das schwerlösliche Baryumsalz löst sich leicht in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in dünnen Tafeln, die dem *α* äthylthymolsulfosauren Baryum sehr ähnlich sind. Das leicht lösliche Salz wurde nicht näher untersucht; eine Baryumbestimmung zeigte aber, dass dieses Salz nicht isomer dem leicht löslichen war.

Beim Erwärmen auf dem Wasserbade einer alkoholischen Lösung des 1 Mol. *γ* thymolsulfosauren Kaliums mit 1 Mol. Kalihydrat und 1 Mol. Jodäthyl scheidet sich Jodkalium aus. Nach dem längeren Erwärmen des Gemisches wurde die alkoholische Lösung bis zur Trockne abgedampft und die erhaltene Masse in kochendem Wasser aufgelöst. Beim Erkalten schied sich ein schwerlösliches Kaliumsalz aus. Da dieses Salz aus *γ* Thymolsulfosäure dargestellt ist, so nennen wir es:

γ Aethylthymolsulfosaures Kalium. Dieses Salz ist schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich leichter in kochendem und krystallisirt beim Erkalten der kochenden Lösung in platten Nadeln. Dieses Salz st sehr ähnlich dem *α* äthylthymolsulfosauren Kalium und hat dieselbe

Zusammensetzung $C^{10}H^{12}(KSO^3)O(C^2H^5)$. — Chlorbaryum bringt in einer Lösung des Kaliumsalzes einen weissen krystallinischen Niederschlag des Baryumsalzes hervor. Dasselbe löst sich in kochendem Wasser auf und scheidet sich beim Erkalten in sechsseitigen Tafeln aus. Das Baryumsalz hat die Zusammensetzung $C^{10}H^{12}(BaSO^3)O(C^2H^5) + 1\frac{1}{2}H^2O$. Essigsaures Blei giebt in einer Lösung des Kaliumsalzes einen weissen Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist und beim Erkalten der Lösung des Bleisalzes in schönen Nadeln anschiesst. Alle Salze der α Aethylthymolsulfosäure sind den entsprechenden Salzen der α Aethylthymolsulfosäure sehr ähnlich. Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des thymoldisulfosauren Kaliums mit Kalihydrat und Jodäthyl wird kein äthylthymoldisulfosaures Kalium gebildet.

α Amylthymolsulfosäure $C^{10}H^{12}(HSO^3)O(C^5H^{11})$. Erwärmt man auf dem Wasserbade eine alkoholische Lösung von 1 Mol. α thymolsulfosaurem Kalium mit 1 Mol. Kalihydrat und 1 Mol. Jodamyl, so scheidet sich Jodkalium aus und es entsteht α amylthymolsulfosaures Kalium nach der Gleichung $C^{10}H^{12}(KSO^3)OH + KHO + C^5H^{11}J = C^{10}H^{12}(KSO^3)O(C^5H^{11}) + H^2O + KJ$.

Nach dem längeren Erwärmen wurde das Gemisch bis zur Trockne eingedampft und die erhaltene trockene Masse in kochendem Wasser aufgelöst. Beim Erkalten der Lösung schied sich das schwerlösliche Kaliumsalz der α Amylthymolsulfosäure aus.

α Amylthymolsulfosaures Kalium $C^{10}H^{12}(KSO^3)O(C^5H^{11})$ ist schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich leichter in kochendem. Beim Erkalten einer kochenden wässerigen Lösung scheiden sich feine Nadeln aus.

α Amylthymolsulfosaures Baryum $C^{10}H^{12}(BaSO^3)O(C^5H^{11}) + 1\frac{1}{2}H^2O$. Beim Zusammenbringen einer Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum fällt das Baryumsalz als ein weisser Niederschlag nieder. Das Salz ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich leichter in kochendem und krystallisirt beim Erkalten einer kochenden Lösung in platten Nadeln aus.

Essigsaures Blei bringt in einer Lösung des Kaliumsalzes einen weissen Niederschlag des Bleisalzes hervor. Der Niederschlag löst sich in kochendem Wasser und beim Erkalten scheidet sich das Bleisalz in glänzenden Blättchen aus. Chlormagnium bringt in einer Lösung des Kaliumsalzes einen weissen Niederschlag des Magniumsalzes hervor. Der Niederschlag löst sich in kochendem Wasser und beim Erkalten krystallisirt das Magniumsalz in glänzenden Blättchen aus.

Amylthymol löst sich beim Erwärmen in Schwefelsäure zu einer zähen Masse auf. Die erhaltene Masse wurde in Wasser aufgelöst, mit Baryumcarbonat neutralisirt und die Lösung des Baryumsalzes eingedampft. Beim Erkalten der eingedampften Lösung schieden sich platte Nadeln eines schwerlöslichen Baryumsalzes aus. Dieses schwerlösliche Baryumsalz hat die Zusammensetzung $C^{10}H^{12}(BaSO^3)O(C^5H^{11}) + 1\frac{1}{2}H^2O$ und ist von dem α amylthymolsulfosauren Baryum nicht zu unterscheiden. Die von dem schwer löslichen Baryumsalz abfil-

trirte Mutterlauge gab noch ein anderes, leicht lösliches, schlecht krystallisirendes Salz, das nach einer Baryumbestimmung dieselbe Zusammensetzung wie das schwer lösliche Salz besitzt.

Benzoylthymolsulfosäure. Man erhält das Kaliumsalz dieser Säure nach der Gleichung $C^{10}H^{12}(KSO^3)OH + C^7H^5OCl = C^{10}H^{12}(KSO^3)O(C^7H^5O) + HCl$ beim Erhitzen des thymolsulfosauren Kaliums mit Chlorbenzoyl.

α Benzoylthymolsulfosaures Kalium $C^{10}H^{12}(KSO^3)O(C^7H^5O) + 2H^2O$. Trockenes α thymolsulfosaures Kalium wurde während einiger Stunden mit einem Ueberschuss von Chlorbenzoyl auf 125° erhitzt. Unter Entwickelung von Salzsäure hatte sich dabei eine weisse trockene Masse gebildet, die nach der Behandlung mit Aether in kochendem Wasser angelöst wurde. Beim Erkalten der kochenden Lösung schied sich ein schwerlösliches Salz aus, das nach dem Umkrystallisiren aus Wasser sich als reines α benzoylthymolsulfosaures Kalium erwies. Das α benzoylthymolsulfosaure Kalium ist schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich leichter in kochendem und krystallisirt beim Erkalten in schönen glänzenden platten Nadeln. Die übrigen α benzoylthymolsulfosauren Salze sind wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Man stellt sie daher aus dem Kaliumsalze durch doppelte Zersetzung dar. Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes wird gefällt durch Chlorbaryum, Chlorcalcium, Chlormagnium, essigsaures Blei, salpetersaures Silber.

α Benzoylthymolsulfosaures Baryum $C^{10}H^{12}(BaSO^3)O(C^7H^5O) + 2\frac{1}{2}H^2O$. Es wird aus der Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz von BaCl gefällt. Das Salz ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich etwas leichter in kochendem und krystallisirt beim Erkalten der kochenden Lösung in platten Nadeln.

Calciumsalz $C^{10}H^{12}(CaSO^3)O(C^7H^5O) + 2H^2O$ ist schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich leichter in kochendem und krystallisirt beim Erkalten der kochenden Lösung in kleinen Tafeln.

Bleisalz $C^{10}H^{12}(PbSO^3)O(C^7H^5O) + 2\frac{1}{2}H^2O$ ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich leichter in kochendem und krystallisirt beim Erkalten in platten Nadeln aus.

Magniumsalz ist sehr schwer löslich, selbst in kochendem Wasser.

Silbersalz ist schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich leicht in kochendem und krystallisirt beim Erkalten einer kochenden Lösung in glänzenden Nadeln aus. Beim Erhitzen des trockenen γ thymolsulfosauren Kaliums mit Chlorbenzoyl entwickelt sich Salzsäure und man erhält das Kaliumsalz der γ Benzoylthymolsulfosäure. Dieses Kaliumsalz ist schwerlöslich in kaltem Wasser, löst sich leichter in kochendem und krystallisirt in den, dem α benzoylthymolsulfosauren Kalium sehr ähnlichen, platten Nadeln. Das Salz hat die Zusammensetzung $C^{10}H^{12}(KSO^3)O(C^7H^5O) + 3H^2O$.

St. Petersburg, December 1868.

Weitere Derivate des Helicins und Salicins.

Von Hugo Schiff.

Die in der Notiz über künstliche Bildung des Populins erwähnte Einwirkung organischer Basen auf die Säurederivate des Helicins hat zu einer Reihe ziemlich complexer Basenderivate geführt.

Tetracetohelicin giebt in gelinder Wärme mit Anilin eine gleichförmige leimartige Masse, welcher man überschüssiges Anilin durch verdünnte Salzsäure entzieht. Der feste Rückstand fällt aus der Lösung in wenig heissem Alkohol als weisses Krystallpulver nieder. Diese Verbindung ist:

Tetracetohelicinanilid

$$C^6H^7\left\{\begin{array}{l} O \\ (O.C^2H^3O)^4 \\ O \end{array}\right. \quad .$$
$$C^6H^4\{CH.N.C^6H^5$$

Toluidin giebt ein ähnliches Derivat. Wird das Anilid bei etwa 160⁰ mit Anilin oder Tolnidin behandelt, so wird auch der aldehydische Sauerstoff der Glycose eliminirt. So entsteht z. B.

Tetracetohelicinanilotoluid

$$C^6H^7\left\{\begin{array}{l} N.C^7H^7 \\ (O\ C^2H^3O.^4 \\ O \end{array}\right.$$
$$C^6H^4\{CH.N.C^6H^5$$

sowie die entsprechende Anilinverbindnng. Leider sind diese Derivate nicht mehr krystallinisch. Beim Kochen mit Wasser nnd Magnesia zersetzen sie sich leicht und es werden genau zwei Acetyle als Magnesiumacetat erhalten, während die zwei übrigen als Acetanilid und Acetotoluid austreten.

Benzoylhelicin und Tetrabenzoylhelicin bilden mit Anilin und mit Toluidin analoge Verbindungen. Sie sind ebenfalls amorph und zerlegen sich beim Kochen mit Magnesia schwieriger als die Acetylderivate, geben aber bei der Analyse gut mit den Formeln übereinstimmende Zahlen. Ich bin damit beschäftigt derartige Verbindungen darzustellen, welche in demselben Molecül verschiedene Säureradicale einschliessen.

Essigsänreanhydrid bildet mit den Benzoyl- nnd Acetylderivaten des Helicins gut characterisirte Verbindungen, welche directe Additionsprodncte zu sein scheinen.

Bei der Addition von Wasserstoff zu den in der früheren Notiz erwähnten Säurederivaten des Helicins entstehen unter der Einwirkung des Natriumamalgams viele secundäre Producte, so dass man die entsprechenden Salicinderivate nur schwierig in grösserer Menge erhalten kann.

Es ist mir übrigens jetzt gelungen die Bedingungen aufznfinden, unter welchen Acetyl und Benzoyl direct in das Salicin eingeführt werden können. Man mnss die betreffenden Chlorüre in grösserem Ueberschuss bei niedriger Temperatur und in offenen Gefässen auf das Salicin wirken

lassen und für beständige Entfernung der gebildeten Salzsäure Sorge tragen. Chlorbenzoyl bildet in dieser Weise direct Populin. Chloracetyl bewirkt bereits bei mittlerer Temperatur die Bildung von:

$$\textit{Tetracetylsalicin}\quad \begin{matrix} C^6H^7\left|\begin{matrix}O\\(O.C^2H^3O)^4\\O\end{matrix}\right. \\ C^6H^4\{CH^2.OH\end{matrix}$$

welches aus Alkohol in langen seideglänzenden Nadeln krystallisirt und sich mit Magnesia leicht zersetzt. Ausser dem Benzoylsalicin (Populin) habe ich noch Di- und Tetrabenzoylsalicin erhalten. Letztere beide sind in heissem Wasser nicht löslich und das Tetrabenzoylsalicin löst sich sehr leicht in Aether, in welchem sich das Dibenzoylsalicin kaum löst. Tetrabenzoylsalicin bildet ein farbloses Harz und hat also den Character der höher benzoylirten Zuckerarten. Beim Kochen mit Salzsäure bildet sich eine reichliche Menge von Benzoësäure neben Saliretin und huminartigen Zersetzungsproducten der Glycose.

Salicin löst sich in heissem Anilin und krystallisirt daraus bei allmäligem Erkalten in grossen Krystallen. Wird die Lösung einige Zeit im Sieden erhalten, so wird der im Glycoseantheil des Salicins anzunehmende aldehydische Sauerstoff eliminirt. Das Salicinanilid hat keine basischen Eigenschaften.

Florenz, December 1868.

Ueber die Einwirkung des cyansauren Kaliums auf Amidosäuren und deren Derivate.

Von N. Menschutkin.

(Zweite vorläufige Mittheilung. Vorgetragen in der russischen chemischen Gesellschaft vom 6/18. November 1868.)

Oxybenzuraminsäure. Nachträglich will ich, zur besseren Characterisirung dieser Säure, einige Data hinzufügen. Was die Darstellung der Oxybenzuraminsäure betrifft, so wird sie dahin abgeändert, dass man auf die chlorwasserstoffsaure Amidobenzoësäure mit cyansaurem Kalium bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt; auf diese Weise wird sogleich eine fast weisse Säure gewonnen. Die Oxybenzuraminsäure fordert 99,5 Theile Wasser zu ihrer Lösung bei 100°. Von ihren Salzen wurden die folgenden analysirt: $C_8H_7KN_2O_3$, in undeutlichen Formen über Schwefelsäure krystallisirt. $(C_8H_7N_2O_3)Ca + 4H_2O$, Nadeln zu kugeligen Aggregaten vereinigt. $(C_8H_7N_2O_3)Pb + 2H_2O$, aus kochendem Wasser in krystallinischen Flocken sich ausscheidend; schmilzt in siedendem Wasser. $C_8H_7AgN_2O_3$, krystallinische Blättchen (aus sehr schwachen Lösungen von oxybenzuraminsaurem Ammoniak und salpetersaurem Silber).

In dieser Zeitschrift (N. F. 4, 389) ist eine Mittheilung von P. Griess enthalten, in welcher er, für die vor zwei Jahren von ihm entdeckte Säure $C_{16}H_{16}N_2O_8$, jetzt die verificirte Formel $C_8H_8N_2O_3$ aufstellt und die Meinung von der Identität dieser Säure mit der Oxybenzuraminsäure äussert. Da die Säure von Griess noch sehr unvollständig beschrieben ist, so kann ich meinerseits keine endgültige Entscheidung aussprechen. Die Verschiedenheiten, die zwischen den beiden Säuren existiren, will ich hervorheben. Die Griess'sche Säure krystallisirt aus Alkohol und Aether (Nadeln und Blättchen), die meinige (in Alkohol sehr schwer löslich) in undeutlichen Krystallen; Aether löst nur Spuren meiner Säure auf. Griess beschreibt ein in steinharten Krystallen krystallisirendes Baryumsalz; das Baryumsalz meiner Säure blieb wochenlang gummiartig, bis es endlich (nach 4 Wochen etwa) zu einer steinharten warzigen Masse erstarrte.

Oxybenzoylharnstoff $C_8H_6N_2O_2$ (?) bildet sich beim Erhitzen der Oxybenzuraminsäure auf 180—190° (Griess ungefähr 200°). Verlust von 26—30 Proc. Wegen Sublimation (Zersetzung?) nicht auf ein constantes Gewicht zu bringen (gewöhnlich wurde 3 Stunden erwärmt). Die ammoniakalische kochende Lösung mit Salzsäure gefällt gab einen amorphen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Körper (Griess, mikroskopische Nadeln.) Auch ich erhielt mikroskopische Nadeln, nur bei Versuchen in Reagensröhren ausgeführt, da aber die Bedingungen schwer zu ermitteln sind, wurden auch hierbei nicht jedes Mal Nadeln erhalten. Wenn man mit 2—3 Grm. Substanz operirt, bekommt man unfehlbar einen amorphen Niederschlag. Zur Analyse schien das Product nicht tauglich. Die Baryum- und Silberverbindungen entsprechen obiger Formel. Es sind amorphe (Griess, scheinbar amorphe) weisse Niederschläge. Die Baryumverbindung hat die Formel $(C_8H_5N_2O_2)_2Ba + 3H_2O$ und ist durch die schwächsten Säuren, sowie durch Ammoniak leicht zersetzbar. Die Silberverbindung ist wasserfrei $C_8H_5AgN_2O_2$. Die Versuche den Oxybenzoylharnstoff mit Barytwasser in die Oxybenzuraminsäure überzuführen, schlugen fehl, wegen der Unlöslichkeit der Baryumverbindung in Barytwasser; mit Aetzkali geht die Reaction weiter, wie es unten beschrieben ist. Diese letzte Reaction *scheint* aber die angenommene Formel $C_8H_6N_2O_2 = CO(C_7H_4O)H_2N_2$ zu bestätigen.

Oxybenzuramid $CO(C_7H_4O.H_2N)H_3N_2$. Wirkt cyansaures Kalium in wässeriger Lösung auf salzsaures Amidobenzamid, so bekommt man fast augenblicklich einen krystallinischen Niederschlag von Oxybenzuramid. In kochendem Wasser ist er leicht löslich und krystallisirt in ziemlich grossen, wasserfreien, silberglänzenden, platten Nadeln und Blättchen. Aus Alkohol in derselben krystallinischen Form. Kann ohne Zersetzung bis auf 150° erhitzt werden. Zeigt die normalen Eigenschaften der Amide durch Basen (Barytwasser), sowie Säuren (kochende Salzsäure) in die entsprechende Säure, die Oxybenzuraminsäure, überzugehen. Salzsäuregas bei 130—135°, sowie vorsichtige Schmelzung des Oxybenzuramids scheinen ihn in Oxybenzoylharnstoff

überzuführen, wenigstens bekommt man einen in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen, in Ammoniak und Kali löslichen Körper, aus welcher Lösung Salzsäure einen amorphen weissen Körper fällt.

Ich wende mich nun zur Beschreibung der Reaction, die die Oxybenzuraminsäure, sowohl als Oxybenzoylharnstoff und Oxybenzuramid mit starker Kalilauge zeigen. Zu diesen Versuchen wurde Verbrennungslauge angewandt und die Reaction bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung geführt (die letzten Antheile des entweichenden Ammoniaks sind schwierig zu beobachten). Beim richtig geführten Versuch sieht man beim Erkalten zunächst sich Nadeln bilden, bald aber erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer vollkommen weissen (wenn man mit reinen Producten arbeitet) krystallinischen Masse. Aus allen 3 obengenannten Körpern bekommt man die nämlichen Endproducte: Ammoniak, Kohlensäure und *Amidobenzoësäure*. Da Oxybenzuramid in Oxybenzuraminsäure übergeht und vermuthlich Oxybenzoylharnstoff dasselbe thut, so kann man die Zersetzung dieser Körper durch Kali auf die Zersetzung der Oxybenzuraminsäure allein zurückführen.

$$CO(C_7H_4O.HO)H_3N_2 + 2KHO = K_2CO_3 + NH_3 + C_7H_5(H_2N)O_2.$$

Ein quantitativer Versuch, mit Oxybenzuramid ausgeführt, gab gegen 70 Proc. der theoretisch nöthigen Menge an Amidobenzoësäure.

Diese Reaction scheint mir in mancher Beziehung wichtig zu sein und mehrere Fragen anzuregen: ob bei Einwirkung des cyansauren Kaliums auf die Amidosäuren wirkliche Uraminsäuren erhalten werden und ob wir in diesen die beiden Ammoniakreste unterscheiden sollen? Wenn wir hier es mit wirklichen Harnstoffverbindungen zu thun haben, so drängt sich die Frage auf, ob wir nicht, auf diese Reaction gestützt, von den Uraminsäuren auch auf den Harnstoff selbst dieselbe Betrachtungsweise erstrecken sollen (eine schon mancherseits geäusserte, aber nicht endgültig bewiesene Meinung). Es fehlt noch an Thatsachen um diese Fragen zu entscheiden. In dieser Richtung werden daher folgende Versuche dargestellt werden. Zunächst wird man die durch Einwirkung des cyansauren Kaliums auf ein Glycocollsalz erhaltene Säure auf die Identität mit der Hydantoinsäure untersuchen, die Reaction mit Kali ausführen, dann auch Glycolylderivate anderer Amide (Versuche mit Succinamid und Oxamid sind bereits begonnen) untersuchen.

Anisuraminsäure $CO(C_8H_6O_2.HO)H_3N_2$ auf entsprechende Art bekommen, krystallisirt aus Wasser in zarten, voluminösen Nadeln. Sie ist äusserst schwer in kochendem Wasser löslich (etwa in 2000 Theilen). Das Kalksalz krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln und hat lufttrocken die Formel $(C_9H_9N_2O_4)_2Ca + 7H_2O$.

Das weitere Studium dieser Reaction wird vorbehalten.

St. Petersburg. Universitätslaboratorium.

Nachschrift. Die mir soeben zu Gesicht gekommene Berichtigung von P. Griess (d. Z. N. F. 4, 650) bestätigt vollkommen meine oben ausgesprochene Ansicht von der Nichtidentität der Säure $C_8H_8N_2O_3$ von Griess mit meiner *Oxybenzuraminsäure*.

Ueber das ätherische Oel in den Früchten von Heracleum spondylium L.

Von Th. Zincke.

(Vorläufige Mittheilung.)

Seit einiger Zeit bin ich im hiesigen Laboratorium unter der Leitung des Herrn Professor Fittig mit der Untersuchung des oben angeführten Oels beschäftigt und sind die bis jetzt erhaltenen Resultate der Art, dass eine vorläufige Veröffentlichung derselben gerechtfertigt erscheinen wird.

Das zur Untersuchung dienende ätherische Oel wurde aus selbst gesammelten Früchten durch Destillation derselben mit Wasserdämpfen von gewöhnlichem Druck bereitet (80 Pfd. frischer, reifer Früchte lieferten 120 Grm. ätherisches Oel). Es besteht hauptsächlich aus Essigsäure-Octyläther = $C^8H^{17}, C^2H^3O^2$. Dieser Aether kann daraus durch lange fortgesetztes Fractioniren und Auffangen des zwischen 200 und 212° siedenden Theils von 2 zu 2° völlig rein erhalten werden. (120 Grm. Oel geben auf diese Weise 38 Grm. Aether.)

Der so erhaltene Essigsäure-Octyläther ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem apfelsinenartigem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmack. Er siedet bei 206—208°, ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Das sp. Gew. ist bei 16° C. 0,8717. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali liefert er Octylalkohol = $C^8H^{18}O$ und essigsaures Kalium. Aus letzterem Salze wurde die freie Säure abgeschieden und eine Anzahl Salze daraus dargestellt. Die Eigenschaften der freien Säure und der Salze, sowie viele Analysen der letztern liessen keinen Zweifel darüber, dass die gefundene Säure wirklich Essigsäure sei. Zur Controle wurde jedoch aus der Jodverbindung des Alkohols durch Kochen mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kalium der Essigsäure-Octyläther dargestellt. Derselbe zeigte sich in allen seinen Eigenschaften völlig übereinstimmend mit dem aus dem Oel erhaltenen Aether.

Der auf die angegebene Weise dargestellte Octylalkohol ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von 0,83 spec. Gew. bei 16° C. Er ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, siedet bei 190—192°, schmeckt anfangs süsslich, hernach brennend und riecht aromatisch.

Das Jodoctyl $C^8H^{17}J$, dargestellt durch Destillation eines Gemisches von 12 Thl. Jod, 10 Thl. Octylalkohol und $2^1/_2$ Thl. rothem Phosphor, ist in reinem Zustande eine farblose, schwere Flüssigkeit von 1,338 spec. Gew. bei 16° C. Es siedet bei 220—222°, zersetzt sich dabei zum Theil und liefert ein röthlich gefärbtes Destillat. In Wasser ist es unlöslich, in verdünntem Alkohol schwer, in absolutem Alkohol leichter löslich. Der Geruch ist schwach, aber unangenehm fettähnlich.

Dieser Octylalkohol ist verschieden sowohl von dem aus Rici-

nnsöl erhaltenen Alkohol, der nach Schorlemmer ein secundärer Alkohol, Methylhexylcarbinol, ist, als auch von dem Caprylenhydrat von Clermont (diese Zeitschr. N. F. 4, 492) und dem Propyldiäthylcarbinol von Butlerow (diese Zeitschr. N. F. 1, 614). Er ist wahrscheinlich der normale, jedenfalls aber ein primärer Alkohol, denn bei der Oxydation mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure liefert er eine Fettsänre mit gleichem Kohlenstoffgehalt = $C^8H^{16}O^2$. Zugleich bildet sich bei der Oxydation in kleiner Menge der Octyläther dieser Säure = $C^8H^{17},C^8H^{15}O^2$. Derselbe ist eine ölartige, farblose, geschmacklose Flüssigkeit von 0,8625 spec. Gew. bei 16° C. Er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich, riecht schwach fettartig und siedet bei 297—299°.

Die durch Oxydation des Octylalkohols erhaltene Säure ist eine ölartige, farblose Flüssigkeit von stechend ranzigem Geschmack und unangenehmem, schweissähnlichem Geruch. Sie siedet zwischen 230 nnd 234° (der Siedepunct konnte wegen der kleinen bis jetzt zu Gebote stehenden Menge nicht genauer bestimmt werden), wird bei etwa 12° starr nnd stellt alsdann eine weisse, dem Wallrath ähnliche Masse dar, die zwischen 16 und 17° schmilzt. Sie ist in Wasser wenig löslich nnd scheidet sich aus dieser Lösung bei niederer Temperatur in dünnen Blättchen aus. Von den Salzen derselben konnte ich bis jetzt nnr einige untersuchen. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, die der schweren Metalle scheinen sehr schwer löslich zu sein.

Das Baryumsalz = $Ba(C^8H^{15}O^2)^2$ scheidet sich beim Verdampfen oder raschem Erkalten der concentrirten Lösung in dünnen Blättchen aus, beim langsamen Erkalten der Lösung krystallisirt es in dünnen, flachen concentrisch gruppirten Nadeln. Es ist wasserfrei und im trocknen Zustande perlmutterartig fettglänzend. — Das Calciumsalz = $Ca(C^8H^{15}O^2)^2 + H_2O$ ist dem Baryumsalz sehr ähnlich, aber etwas schwerer löslich, auch sind die durch langsames Erkalten erhaltenen Nadeln dünner und länger nnd getrocknet von schönem Seidenglanze. — Das Silbersalz = $Ag,C^8H^{15}O^2$ ist ein weisser, käsiger, gegen Licht und Wärme wenig empfindlicher Niederschlag, der sich beim Kochen mit viel Wasser etwas löst, aber aus dieser Lösung beim Erkalten sofort flockig niederfällt.

Ob diese Säure mit der wenig untersuchten Caprylsäure ans den Fetten vollständig identisch oder nur isomer ist, mnss ich einstweilen unentschieden lassen. Die Eigenschaften derselben machen jedoch eine Identität wahrscheinlich.

Ausser diesem Essigsäure-Octyläther enthält das ätherische Oel in den höher siedenden Theilen noch den Aether einer zweiten Fettsäure, aber nur in geringer Menge, und in den niedrig siedenden Theilen wahrscheinlich noch einen dritten Körper. Ferner enthalten die Früchte von Heraclenm spondylium freie Säure, welche sich nach der Destillation in dem mit übergegangenen Wasser befindet. Allem Anscheine nach scheint diese Säure ein Gemenge von zwei Fettsänren

zu sein, von denen vielleicht die eine durch Zersetzung des höher siedenden Aethers bei der Destillation entstanden ist. Auf alle diese Verhältnisse werde ich in einer ausführlichen Abhandlung zurück kommen und bemerke nur noch, dass auch die Früchte anderer Heracleum-Arten, z. B. das allgemein in Anlagen angepflanzte Heracleum giganteum Essigsäure-Octyläther neben dem Aether einer andern Fettsäure enthalten.

Göttingen, Januar 1869.

Oxysulfocarbaminsaures Ammonium und Einwirkung von Benzaldehyd auf oxysulfocarbaminsaures Ammonium und carbaminsaures Ammonium.

Von E. Mulder.

Bei Einwirkung von NH_3 auf COS bekam Berthelot (d. Z. N. F. 4, 415) ein Salz, nach ihm oxysulfocarbaminsaures Ammonium CN_2H_6OS. Ich leitete durch Alkohol, welcher mit Ammoniak gesättigt und nachher verdünnt mit einem gleichen Maasse Alkohol, COS (gereinigt nach der Methode von Than). Bald setzten sich farblose Krystalle ab. Dieser Körper ist leicht auflöslich in Wasser. Er giebt mit essigsaurem Blei einen farblosen gallertartigen Niederschlag, der nach Verlauf einiger Zeit schwarz wird. Mit Eisenchlorid giebt er anfangs eine roth gefärbte Flüssigkeit; bei Zufügung eines Ueberschusses entsteht ein blassrother Niederschlag unter Gasentwicklung. Chlorbaryum giebt erst beim Erwärmen einen Niederschlag. Salpetersaures Uranoxyd giebt einen blassgelben Niederschlag, auflöslich in einem Ueberschuss des Uransalzes. Schwefelsaures Kupfer giebt einen farblosen Niederschlag, der beim Erwärmen schwarz wird. Wird zu einer concentrirten wässerigen Auflösung, unter Abkühlung, Salzsäure gefügt, so wird genannter Körper unter Gasentwicklung zersetzt. Angenommen, dass dieser Körper oxysulfocarbaminsaures Ammonium ist, so scheint demnach Oxysulfocarbaminsäure in freiem Zustande nicht bestehen zu können, was dagegen der Fall ist mit Sulfocarbaminsäure (d. Z. N. F. 4, 376).

Da CS_2 und NH_3 (wenn sie gasförmig auf einander einwirken) nicht sulfocarbaminsaures Ammonium geben, sondern $CS_2.(NH_4)_2S$, lag die Frage nahe, ob bei Einwirkung von COS auf NH_3 nicht ein Salz entsteht, analog construirt mit $CS,2NH_4S$, nämlich $(NH_4)_2S.COS$. Zu Alkohol wurde $(NH_4)_2S$ gesetzt und durch ihn unter Abkühlung COS geleitet (CS_2 giebt mit $(NH_4)_2S$ unter den nämlichen Umständen sogleich $CS_2.(NH_4)_2S$). Das $(NH_4)_2S$ wird theilweise aufgelöst, und es setzt sich ein blassgelb gefärbter Körper ab, der bei gewöhnlicher Temperatur H_2S entwickelt. Demnach scheint das $(NH_4)_2S.COS$ bloss bei einer niedrigen Temperatur bestehen zu können. Da das ent-

stehende Salz die Reactionen des ersteren Körpers besitzt, so scheint die Reaction zu sein: $(NH_4)_2S.COS = H_2S + CN_2H_6OS$. Oxysulfocarbaminsaures Ammonium ist demnach der meist beständige Zustand, ebenso wie dies mit carbaminsaurem Ammonium der Fall ist.

Die Frage ist nun, welches ist die Constitution von CN_2H_6OS. Ist diese $NH_4O.CS.NH_2$ oder $NH_4S.CO.NH_2$? Da dieses Salz leichter Sauerstoff verliert als Schwefel, kann die Structurformel sein $NH_4O.CS.NH_2$. Die Bildung von Rhodanammonium bloss bei Erhitzung von Wasser lässt sich auch allein erklären durch diese Formel. Vielleicht entsteht das $NH_4S.CO.NH_2$ bei Einwirkung von CO_2 auf $(NH_4)_2S$, als ein Zersetzungsproduct von $CO_2,(NH_4)_2S\,(-H_2O = NH_4S.CO.NH_2)$, was jedoch nicht wahrscheinlich ist.

Einwirkung von Benzaldehyd auf $NH_4O.CS.NH_2$. (Siehe d. Z. N. F. 4, 52 u. 376 meine Resultate in Beziehung auf die Einwirkung von Aldehyden und Acetonen auf $NH_4S.CS.NH_2$ und $2NH_4S.CS$). Wird zu $NH_4O.CS.NH_2$ Benzaldehyd hinzugesetzt, und die Masse einige Zeit sich selbst überlassen in einer Flasche (unter einem Exsiccator), so wird das Ganze nach einigen Tagen fest und ist wenig gefärbt. Nach Behandlung mit Aether wurde die gefärbte Masse zwischen Filtrirpapier einige Tage gelassen, später im Vacuum getrocknet. Der gebildete Körper ist farblos, scheinbar amorph, unauflöslich in Wasser; wird beim Erhitzen mit Wasser unter Gasentwicklung zersetzt. Beim Erhitzen mit einer Auflösung von essigsaurem Blei entsteht Schwefelblei, auch nach Behandlung des Körpers mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, in welchem Falle das Wasser jedoch auf den Körper zersetzend einwirkt. Die Formel ist: $[2C_7H_6.NO].CS.NH_2$ und die Reaction:

$$NH_4O.CS.NH_2 + 2C_7H_6O = [2(C_7H_6).NO]\,CS.NH_2 + 2H_2O.$$

Beim Erhitzen dieses Körpers mit Alkohol, und Filtration, setzt sich aus dem Filtrat ein farbloser, krystallisirter Körper ab. Dieser Körper ist kein Hydrobenzamid, und wird selbst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure nicht zersetzt.

Einwirkung von Benzaldehyd auf carbaminsaures Ammonium. Lässt man carbaminsaures Ammonium (dargestellt nach der früher beschriebenen Methode, siehe d. Z. N. F. 4, 377) und Benzaldehyd in einer Flasche (unter einem Exsiccator) einige Zeit stehen, so wird die Masse fest. Nach Behandlung mit Aether, Wasser, abermals mit Aether, wurde das Ganze einige Tage zwischen Filtrirpapier gelassen, danach getrocknet. Auf diese Weise bekommt man einen farblosen, scheinbar amorphen Körper. Beim Erhitzen mit Wasser wird er unter Gasentwicklung zersetzt. Die Formel ist $[2C_7H_6.NO].CO.NH_2$, und die Reaction:

$$NH_4O.CO.NH_2 + 2C_7H_6O = [2C_7H_6.NO].CO.NH_2 + 2H_2O.$$

Beim Erhitzen mit Alkohol und Filtration setzen sich Krystalle von Hydrobenzamid ab.

Aethaldehyd und Aceton scheinen wohl auf $NH_4O.CS.NH_2$, nicht auf $NH_4O.CO.NH_2$ einzuwirken.

Merkwürdig ist, dass die Einwirkung von Aldehyden und Acetonen (so nämlich Benzaldehyd, Aethaldehyd und Aceton) auf $NH_4S.CS.NH_2$ sehr leicht von statten geht, die auf $NH_4O.CS.NH_2$ langsamer, und die auf $NH_4O.CO.NH_2$ schwieriger oder gar nicht. Der Schwefel befördert demnach die Desoxydation der Aldehyde und Acetone.

Kolbe lies Basaroff carbaminsaures Ammonium erhitzen und bekam also Harnstoff:

$$NH_4O.CO.NH_2 - H_2O = N_2\begin{cases}CO\\H_4\end{cases}.$$

Schiff erlangte durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Harnstoff $N_2\begin{cases}CO\\2C_7H_6\end{cases}$. Beim Erhitzen von $[2C_7H_6NO].CO.NH_2$ könnte demnach erhalten werden:

$$[2C_7H_6.NO].CO.NH_2 - H_2O = N_2\begin{cases}CO\\2C_7H_6\end{cases}.$$

Ebenso müsste auch die folgende Reaction stattfinden können:

$$[2C_7H_6NO].CS\,NH_2 - H_2O = N_2\begin{cases}CS\\2C_7H_6\end{cases}.$$

Da jedoch $NH_4O.CS.NH_2$ erst in Rhodanammonium übergeht, und erst dann in einen Harnstoff übergehen kann, sollte man auch $N_2\begin{cases}CS\\2C_7H_6\end{cases}$ erlangen, wenn Rhodanammonium mit Benzaldehyd erhitzt wird, wobei jedoch (nämlich bei 100°) kein $N_2\begin{cases}CS\\2C_7H_6\end{cases}$ entsteht, wie auch wohl zu erwarten war (C_2H_5J wirkt auch bei 100° nicht auf Rhodanammonium ein).

Einwirkung von H_2S auf Acrolein. Wird Glycerin zersetzt mit SO_4HK, und durch das Destillat H_2S geleitet, so setzt sich ein blassgelb gefärbtes Oel ab (die darüber stehende Flüssigkeit giebt mit $C_2H_3PbO_2$ einen rothen Niederschlag). Nach dem Abwaschen mit Wasser wurde dieses Oel unter Erwärmung mit verdünnter Salzsäure behandelt, in der Meinung, dass vielleicht $C_3H_4S.H_2S$ entstanden wäre (wie mit Aethaldehyd C_2H_4S,H_2S entsteht). Die flüssige Masse wurde beim Erwärmen consistent, und nach dem Abwaschen mit Wasser und Trocknen im Vacuum fest und spröde. Bei einer zweiten Bereitung wurde das Oel direct mit Wasser abgewaschen und im Vacuum getrocknet. Auch so wurde es allmälig consistent und endlich fest und spröde.

Die Zahlen führten nicht zu einer annehmbaren Formel. Drei Bereitungen gaben:

	I	II	III
Kohlenstoff	40,4	40,4	—
Wasserstoff	6,9	6,6	—
Schwefel	—	23,2	23,9.

Der Schwefel wurde bestimmt nach der Methode von Carius und mit einem Gemenge von ClO_3K und CO_3K_2 in einem Strome Sauerstoff.

Kohlenstoff und Wasserstoff stimmen überein mit der Formel $C_3H_4O.H_2S$, nicht so der Gehalt an Schwefel, welcher mehr übereinstimmt mit $2C_3H_4O.H_2S$. Geht man aus von reinem Acrolein, so kommt man auch nicht zu einer brauchbaren Formel. Aus den Zahlen folgt jedoch, dass der Körper weder C_3H_4S, noch C_3H_4S,H_2S ist.

Da Acrolein sich mit HCl zu $C_3H_4O.HCl$ verbindet, so entsteht hier wahrscheinlich $2C_3H_4O.H_2S$, das theilweise zersetzt wird, oder mit andern Körpern verunreinigt ist. Da es in den gewöhnlichen Auflösungsmitteln unauflöslich ist, so war an keine Reinigung zu denken. Das Festwerden scheint eine Isomerification zu sein, denn in II war die Masse noch nicht fest, blos steif (bei der S-Bestimmung nach Carius wurde der Körper in unächtes Blattgold gewickelt).

Zur Bodenanalyse. Von Paul Latschinoff. — Um aus dem salzsauren Auszuge des Bodens Eisenoxyd und Thonerde mit Phosphorsäure rasch abzuscheiden und in der Lösung die alkoholischen Erden und Alkalien bestimmen zu können, versetzt Verf. die Flüssigkeit mit Ammoniak in geringem Ueberschuss, erwärmt bis der Ueberschuss entfernt ist, verdünnt mit Wasser auf 1 Liter und lässt absitzen. Der Inhalt der Maassflasche wird gewogen, nachher filtrirt und der Niederschlag auch gemessen. Das Filtrat wird benutzt um alkalische Erden und Alkalien zu bestimmen, ihre Menge kann man leicht, nachdem das obige Verhältniss bestimmt ist, auf die ursprüngliche Substanz berechnen. — Bessere Resultate glaubt der Verf. noch zu bekommen, wenn er die salzsaure Lösung zur Trockne verdampft, mit Salpetersäure abdampft und so die Chloride in salpetersaure Salze überführt. Die Nitrate werden nach der von Deville und Weeren angegebenen Methode durch Erhitzen zerstört, der Rückstand enthält dann die Phosphorsäure an Eisen und Thonerde gebunden, er lässt sich sehr leicht auswaschen und von den Alkalien und alkalischen Erden trennen. Damit alle Phosphorsäure im Rückstand bleibt, muss wenigstens die 4—5fache Menge an Eisenoxyd und Thonerde, gegenüber der Phosphorsäure vorhanden sein. Den durch Erhitzen der zersetzten Nitrate mit salpetersaurem und kaustischem Ammoniak erhaltenen Rückstand muss man mit Wasser auswaschen, das salpetersaures Ammonium enthält. Zur Abscheidung der Phosphorsäure löst der Verf. den bei Anwendung der ersten Methode in der nicht abgegossenen Lösung gebliebenen Niederschlag in Salzsäure und kocht dann mit unterschwefligsaurem Natrium, um Thonerde und Phosphorsäure zu fällen. Dieser Niederschlag wird dann mit kohlensaurem Natron geschmolzen, in Salpersäure gelöst und die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat gefällt. — Bei Befolgung der Methode von Deville schmilzt man den phosphorsäurehaltigen Rückstand direct mit Soda zusammen, zieht die Schmelze mit Wasser aus und fällt aus dieser wässerigen Lösung nach dem Zusatz von Salpetersäure die Phosphorsäure wie oben angegeben. Der Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak scheidet sich so langsam ab, dass ein einmaliges Filtriren nach 24 Stunden nicht ausreicht. Verf. schlägt vor, wenigstens drei Mal zu filtriren und immer das Filtrat wieder zu erwärmen, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. — Durch Lösen des phosphormolybdänsauren Ammoniums in Ammoniak und Fällen mit Magnesiamischung bekommt man einen Phosphorsäureniederschlag, der erst noch einmal mit kohlensauren Alkalien geschmolzen, dann mit Wasser ausgezogen und nun noch einmal mit Magnesiamischung gefällt werden muss

(Z. analyt. Chemie 1868, 211.)

Die Chemie der Jetztzeit vom Standpunkte der electro-chemischen Auffassung aus Berzelius' Lehre entwickelt. Von C. W. Blomstrand, Professor an d. Univ. zu Lund. I. Hälfte. Heidelberg, C. Winter, 1869. 8°. S. 1—224. 1 Thlr. 6 Sgr.

Es ist die Absicht des Verf. durch das Werk, dessen erste Hälfte vorliegt, den Nachweis zu führen, dass die gegenwärtigen Theorien der Chemie, weit entfernt zu den Ansichten von Berzelius in einem unversöhnlichen Gegensatze zu stehen, vielmehr „nur eine consequente, durch die Macht vieler neu entdeckter Thatsachen mit Nothwendigkeit hervorgerufene Entwickelung von Berzelius' Atomlehre" sind, und dass diese nur einiger wenig eingreifender Aenderungen und der Hinzufügung einiger erst in neuerer Zeit gewonnener Gesichtspunkte bedarf, um mit den heutigen Anschauungen vollständig identisch zu werden.

Dass dem im wesentlichen so sei, kann zwar kaum zweifelhaft sein für jeden Chemiker, der die Geschichte seiner Wissenschaft aufmerksam verfolgt und aufrichtig bemüht ist, in den chemischen Theorien den wesentlichen Inhalt auch unter verschiedenen äusseren Formen wieder zu erkennen; aber die chemische Literatur unserer Tage zeigt nur zu deutlich, dass in dem eifrigen Streben, für neue Entdeckungen neue Gesichtspunkte zu gewinnen, und in dem oft heftigen, wechselvollen Streite der Ansichten die zu einer historischen Betrachtung erforderliche Ruhe und Objectivität manchmal verloren ging. Es wird daher die vom Verf. vertretene Ansicht vielleicht nicht bei allen Fachgenossen auf sofortige Zustimmung rechnen dürfen. Um so verdienstlicher aber erscheint das Unternehmen, die Entwickelung der jetzigen Ansichten aus den früheren Anschauungen zu verfolgen, die ihnen gemeinsamen Gesichtspunkte aufzusuchen, sowie die wirklich vorhandenen Unterschiede zu erforschen und deren Berechtigung und Nothwendigkeit kritisch zu beleuchten.

Der erste Abschnitt des Buches (S. 5—71) giebt eine Darstellung der Atomtheorie von Berzelius und ihrer Beziehungen zu den späteren Ansichten. Während es hier dem Verf. sichtlich zur Genugthuung gereicht, viele unserer gegenwärtigen Theorien auf die Lehren von Berzelius zurückführen zu können, ist er, bei aller Verehrung für seinen grossen Landsmann, durchaus nicht blind für die Fehler, welche die Entwickelung der Wissenschaft in dessen Systeme aufgedeckt hat. Die gewichtigsten dieser Fehler, ihre Ursachen, wie ihre Wirkungen werden ausführlich dargelegt, und die Verbesserungen angegeben, welche dieselben erfahren haben oder noch erfahren müssen. Die Nothwendigkeit dieser Verbesserungen wird so klar erwiesen, dass Berzelius, wenn er heute noch lebte, gewiss denselben seine Zustimmung nicht versagen würde.

Indem Verf. auf die bekannte Thatsache hinweist, dass die jüngst vollzogene Umwälzung der chemischen Theorien zu einem sehr wesentlichen Theile bestand in dem endlichen Siege der kaum modificirten Atomgewichte von Berzelius über die von Dalton, Wollaston, Leop. Gmelin u. A. vertheidigten sogen. Aequivalente, zeigt er zugleich, wie Berzelius selbst einen Theil der Hindernisse geschaffen hat, welche diesen Sieg so lange verzögerten. Das grösste dieser Hindernisse sieht Verf. sehr richtig in der von Berzelius gemachten, aber niemals begründeten Annahme der Untheilbarkeit einiger seiner Doppelatome H, N, Cl u. s. w., durch welche er seinen Gegnern absichtslos eine seinen eigenen Grundsätzen widerstreitende Concession machte. Verf. hebt hervor, dass, mit alleiniger Ausnahme der Alkalimetalle, des Silbers und einiger andern Elemente, die einfachen Berzelius'schen Atome identisch sind mit den jetzt angenommenen, die Doppelatome aber mit den sogen. Aequivalentgewichten, welche bis vor wenig Jahren von vielen, jetzt nur noch von einzelnen Chemikern gebraucht werden. Indem Berzelius diese Doppelatome untheilbar annahm, „beging er factisch denselben Fehler, welcher in der Theorie Dalton's nur etwas deutlicher und bestimmter hervortrat" (S. 31). Den Grund dieses anschei-

nend schwer verständlichen Fehlers findet Verf. in der scheinbar gleichgültigen Wahl des Sauerstoffatomes zur Einheit für die Atomgewichte der übrigen Elemente. Er erinnert daran, dass der Streit um die Einheit, ob O, ob H, zugleich ein Streit um die Frage war, ob nach Atomen oder nach Aequivalenten gezählt werden sollte. Wer nach H = 1 zählte, setzte O:H = 8:1; wer mit Berzelius nach O = 100 rechnete, nahm O:H = 100:6,25 = 16:1. Indem aber Berzelius den Sauerstoff und nicht den Wasserstoff zur Einheit nahm, gerieth er unvermerkt aus seiner Atomtheorie in die Aequivalentlehre seiner Gegner. Seine Einheit war zu gross, sie war äquivalent zwei Atomen Wasserstoff, Chlor u. s. w., und dadurch kam er auf die untheilbaren Doppelatome. Hätte Berzelius die von ihm in der 4. Aufl. seines Lehrbuches erwähnte, scheinbar ganz bedeutungslose Veränderung durchgeführt, H = 1 und O = 16 zu setzen, so würde er höchst wahrscheinlich bald die Theilbarkeit der Doppelatome, die er beim Eisen, Kupfer u. s. w. stets annahm, auch für Wasserstoff, Chlor u. s. w. zugegeben und die Zweiwerthigkeit des Sauerstoffes ebenso gut erkannt haben, wie er Dalton gegenüber die Dreiwerthigkeit des Stickstoffes u. s. w. in die Wissenschaft einführte. Wir würden dann viel leichter und schneller zu unseren gegenwärtigen Atomgewichten gekommen sein. Die Beibehaltung der „fehlerhaften Vorstellung", dass die Doppelatome untheilbar seien, „lähmte, wie eine hemmende Fessel, die freie Entwickelung der Atomtheorie von Berzelius und führte nach und nach eine eigenthümliche Verwirrung hinsichtlich der chemischen Grundbegriffe herbei, indem allmälig der Unterschied zwischen Atomgewicht und Aequivalent beinahe ganz verwischt wurde, bis zuletzt die Volumatomgewichte und die ganze Atomtheorie von Berzelius bei der grossen Mehrzahl der Chemiker seiner Schule in eine so gut wie vollkommene Vergessenheit geriethen" (S. 27). Die unendliche Verwirrung, welche aus dieser eingebildeten Untheilbarkeit der Doppelatome einiger Elemente hervorging, und welche besonders in den Lehrbüchern der letztvergangenen Periode hervortritt, schildert Verf. mit treffenden Worten. Sie brachte es schliesslich dahin, dass Gegner und Anhänger der Berzelius'chen Lehren ihre Rollen vollständig vertauschten, dass Ansichten, welche identisch waren mit denen von Berzelius, als ungebührliche Neuerungen gerade von solchen Chemikern bekämpft wurden, welche sich selbst für Vertheidiger des von Berzelius aufgestellten Systemes hielten. „Der Doppelstrich im H musste endlich dahin führen, dass sich, um die alte verlassene Atomtheorie wieder zur Geltung zu bringen, nur der Ausweg fand, sie im schroffsten Gegensatze zum ganzen Systeme von Berzelius auftreten zu lassen. Was die Typentheorie proclamirte, klang wie eine fremde Sprache. Die Volumatome selbst traten wenigstens in veränderter Tracht auf. In Gerhardt's H^2O wollte man nicht gern Berzelius' HO sehen . . . . Allerdings lag ein wirklicher Grund vor, in Gerhardt's H = 1 und O = 16 nicht mehr Berzelius' H = 6,25 (= 1) und O = 100 (= 16) zu erkennen. Die Fessel, welche die freie Bewegung von Berzelius' Atomen gehemmt hatte, war zerrissen, der Strich über dem H weggenommen und die Ziffer zum unverkennbaren Zeichen der Zweiheit hergestellt worden" (S. 28, 29).

Ausser der Auflösung der Doppelatome sind an den Atomgewichten von Berzelius nur noch wenig Aenderungen erforderlich. Die von Gerhardt vorgeschlagene Halbirung der Metallatome hat sich nur für die Alkalimetalle und das Silber als berechtigt erwiesen.

Wie unsere jetzigen Atomgewichte findet Verf. in den Lehren von Berzelius auch die Keime vieler unserer jetzigen Anschauungen. Nur die erst in neuester Zeit entstandene Lehre vom chemischen Werthe oder der Sättigungscapacität der Atome mit ihren Consequenzen tritt als neues Princip zu denselben hinzu. Wenn vielleicht auch Verf. hier in einzelnen Lehren von Berzelius mehr sieht, als sie wirklich enthielten, und ihre Unterschiede von den heutigen Ansichten z. Th. zu gering anschlägt, so dürfte doch unzweifelhaft feststehen, dass letztere den Berzelius'schen in man-

cher Hinsicht wieder sehr viel ähnlicher geworden sind, als es viele der kurz vor und nach dem Tode von Berzelius aufgestellten und vertheidigten Ansichten waren. Besonders darin sind wir, wie Verf. betont, dem Standpunkte von Berzelius wieder näher getreten, dass die Constitution chemischer Verbindungen nicht mehr für unerforschlich gilt, wofür man sie längere Zeit hindurch, theils aus innerer Ueberzeugung, theils aus Gründen der Polemik, ausgegeben hatte.

Der 2. Abschnitt (S. 72—101) „die Typentheorie" ist der Betrachtung der neueren chemischen Theorien gewidmet, welche bereits gelegentlich der Berzelius'schen Lehren im ersten Abschnitte vielfach erwähnt wurden. In dieser Betrachtung ist der Verf. entschieden weniger glücklich gewesen, als in der der Theorien von Berzelius. Man merkt es seiner Darstellung an, dass (S. 92) „in Schweden die Typentheorie nie Eingang gewonnen", Verf. daher die neuere Entwickelung der Chemie nicht selbst mit durchlebt hat. Auf diesen Umstand glaubt Ref. nicht nur manche Ungenauigkeiten der Darstellung beziehen zu sollen, sondern auch das schwerlich richtige Urtheil des Verf. über die Bedeutung des typischen Systems oder der sog. Typentheorie für die Entwickelung der chemischen Theorien. Verf. scheint zu verkennen, dass die typische Auffassung und Classification der Verbindungen nicht mehr und nicht weniger war als der seines eigenen Wesens unbewusste Anfang unserer jetzigen Theorie der Atomverkettung. Erst mit der klaren Erkenntniss der auf der Sättigungscapacität der Atome beruhenden kettenförmigen Vereinigungsart derselben trat die eigentliche Bedeutung der typischen Schreibweise ans Licht; aber mit dieser Erkenntniss war zugleich ihre Mission erfüllt, und die „Typentheorie" gehört seitdem der Vergangenheit an, wenn auch ihre Zeichen und Schemata sich, wie das bei jeder Entwickelung zu geschehen pflegt, noch längere Zeit in Gebrauch erhalten haben. Das typische System hatte also eine grosse, aber nur vorübergehende Bedeutung. Indem Verf. dieses Verhältniss kaum oder doch nicht genügend berücksichtigt, vermischt er die verschiedenen Entwickelungsphasen der chemischen Theorie und lässt sich dadurch zu einer manchmal unbilligen Polemik verleiten, in welcher er gerade solchen Forschern, welche sich um die letzte Entwickelung der Wissenschaft besonders verdient gemacht haben, es als ein Unrecht vorhält, dass ihre Ansichten in einem Zeitraum von 10 oder 12 Jahren sich nicht gleich geblieben sind. Er befehdet so besonders heftig und nicht ohne den Schein der Animosität gerade diejenigen Autoren, welche die heutige Kettentheorie vertreten, der sich Verf. in seinen eigenen Ansichten doch durchweg anschliesst. Aus dem zu weit getriebenen Bemühen, die Theorien der Gegenwart als unmittelbare Folgerungen aus den Berzelius'schen darzustellen, ergeben sich mancherlei auffallende Ungenauigkeiten. So werden z. B. S. 92, 159 und a. a. O. die jetzt allgemein gebräuchlichen Kettenformeln mit den Formeln von Berzelius und denen von Kolbe identificirt, während doch diese, wie alle Formeln, welche Sauerstoff und Wasserstoff als gleichwerthige Elemente enthalten, die kettenförmige Anordnung geradezu ausschliessen, nach des Verf. eigener Ansicht (S. 60) sogar „für die Verbindungen höherer Ordnung überhaupt keine atomistische Auffassung zulassen", es vielmehr (S. 47) „fehlerhaft ist, wenn man bei atomistischer Auffassung die Acquivalentzeichen H = 1, O = 8 u. s. w. noch weiter benutzt" (vergl. a. S. 197 § 202). Ungenau ist u. a. auch die Angabe, dass erst die in seinem Lehrbuche von Kekulé benutzten graphischen Zeichen der Atomverkettung „einen Wendepunkt der ganzen Typentheorie bezeichnen" sollen. Man mag über den Werth dieser Zeichen denken, wie man will; was sie ausdrücken sollen, wurde von dem Autor lange vorher deutlich ausgesprochen; der Wendepunkt liegt also viel früher.

Der dritte Abschnitt (S. 102—185) behandelt die Sättigungscapacität der Grundstoffe „als eines der wichtigen Grundprincipien, welchen wir nach und nach die Erklärung der chemischen Erscheinungen fast ausschliesslich anvertrauen müssen" (S. 4). Verf. erklärt sich hier ganz entschieden gegen

die Annahme constanter, für die einzelnen Elemente characteristischer Sättigungscapacitäten der Atome. Er lässt das Sättigungsvermögen jedes Atomes von Verbindung zu Verbindung beliebig wechseln; mit um so mehr anderen Atomen es sich vereinigt zeigt, eine um so grössere Sättigungscapacität schreibt er ihm zu. So ist ihm S in H_2S 2werthig, in SO_2 4werthig, in SO_3 6werthig u. s. w. Man darf wohl behaupten, dass Verf. mit dieser Ansicht sich von den Grundsätzen entfernt, welche Berzelius zu befolgen pflegte. Dieser war, wenn wir absehen von der in seine letzten Lebensjahre fallenden Polemik gegen die Substitutionslehre, stets bemüht, aus einer oder wenigen Annahmen möglichst viele Thatsachen zu erklären, während hier Verf. fast für jede neue Thatsache einer neuen Annahme bedarf. Dass man mit beliebig vielen willkürlichen Annahmen jedes beliebige thatsächliche Verhältniss ausdrücken kann, versteht sich von selbst; aber es ist damit nicht das mindeste gewonnen. Die beliebig wechselnde Valenz hat für die Wissenschaft keine grössere Bedeutung als etwa jene räthselhafte katalytische oder eine nach Willkür schaltende Lebenskraft; mit ihr hat eine unerklärte Erscheinung nur einen neuen Namen erhalten. In des Verf. Darstellung ist in der That (S. 184): „das Gesetz der Atomigkeit nur ein veränderter Ausdruck des Gesetzes der multiplen Proportionen". Dass er uns so um ein halbes Jahrhundert zurückversetzt, rührt von einem Fehler her, den schon der eigentliche Urheber unserer Volumtheorie, Amadeo Avogadro, beging, indem er, was von gasförmigen Stoffen gilt, sofort auf tropfbare und starre übertrug. In gasförmigen Verbindungen zeigen die Atome regelmässig eine bestimmte, constante, für jedes Element characteristische Anzahl von Verwandtschaftseinheiten. Sobald man aber versucht, die aus der Avogadro'schen Regel hergeleiteten Schlüsse auf nicht flüchtige Verbindungen auszudehnen, begiebt man sich, worauf Ref. schon vor fast 5 Jahren hinwies[1]), auf „einen unsicheren Boden". Die Frage is hier noch nicht spruchreif; es ist besser, sie einfach offen zu lassen, als ei eine scheinbare Antwort zu geben, die doch nichts anderes ist, als eine Umschreibung unserer Unwissenheit.

Von dem 4. Abschnitt, der den „electro-chemischen Gegensatz" be handelt, enthält die vorliegende Hälfte des Werkes nur den Anfang (Sei 186—224). Es ist daher nicht an der Zeit diesen Abschnitt eingehender z besprechen. Wenn es dem Verf. gelänge, was seit zwei Menschenalter vergeblich versucht wurde, die Beziehungen zwischen electrischen und che mischen Erscheinungen auf bestimmt anzugebende Eigenschaften der Atom zurückzuführen, oder diese Aufgabe ihrer Lösung wenigstens einen Schri näher zu bringen, so würde er sich damit ein sehr grosses Verdienst erwerbe

Aber auch ohne die Lösung dieser schwierigen Aufgabe wird die Arbe des Verf. eine verdienstliche bleiben. Obschon Ref. nicht mit allen vom Ve geäusserten Ansichten einverstanden ist, begrüsst er das Buch doch als ei erfreuliche Erscheinung. Seine Verbreitung wird hoffentlich wesentlich da beitragen, die noch bestehenden Reste der einst so schroffen Gegensät der Ansichten zu mildern und auszugleichen. Mancher der gegenwärti noch dissentirenden Chemiker wird vielleicht die anerkennende Zustimmun die er den Zeitgenossen versagte, der Autorität eines Berzelius will entgegenbringen.

Carlsruhe, im December 1868. Lothar Meyer.

1) Es ist wohl auf eine reine Flüchtigkeit zurückzuführen, wenn Verf. S. 1 aus einem aus jener längeren Betrachtung herausgegriffenen Satze folgern : müssen glaubt, Ref. habe dort beweisen wollen, das Chlor sei ein vierwerthig Element.

Ueber das Paraffin und die Oxydationsproducte desselben.

Von C. H. Gill und E. Meusel.

(Chem. Soc. J. 6, 466, Nov. 1868.)

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Paraffin schmolz bei 56°. Durch wiederholte Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff aber stieg der Schmelzpunct auf 60° und darüber. Weder mit rauchender, noch mit gewöhnlicher Schwefelsäure, noch mit einer mit $^1/_5$ ihres Volumens verdünnter Schwefelsäure verband es sich zu einer Sulfosäure. Beim Erhitzen mit Salzsäuregas auf 50—100° in zugeschmolzenen Röhren blieb es unverändert, auch wässerige Salzsäure war ohne Einwirkung darauf. Brom wirkt in der Hitze oder im Sonnenlicht darauf ein, aber es findet keine Addition sondern Substitution statt. Bei einem quantitativen Versuch wurde genau die Hälfte des angewandten Broms in Form von Bromwasserstoffsäure wieder erhalten. Beim Behandeln des fein vertheilten Paraffins mit Lösungen von unterchloriger Säure trat weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch oberhalb des Schmelzpunctes Verbindung ein. Die Verf. schliessen hieraus, dass das Paraffin nicht zu der Aethylenreihe, wie meistens angenommen wird, sondern vielmehr zur Sumpfgasreihe gehört.

Oxydation mit Chromsäure. 300—500 Grm. Paraffin wurden in 3 Kolben mit 120 Grm. saurem chromsauren Kalium und 180 Grm. mit dem doppelten Vol. Wasser verdünnter Schwefelsäure zum Kochen erhitzt und eine kleine Menge von Braunstein zugesetzt, wodurch die Reaction sehr beschleunigt wurde. Nach 3—4 tägigem Kochen war die Chromsäure vollständig reducirt. Die Kuchen an der Oberfläche wurden nach dem Auswaschen mit Soda gekocht und die gebildete Seife mit Hülfe von Alkohol von dem unveränderten Paraffin befreit. Die feste Seife wurde darauf durch starkes Auspressen von der Flüssigkeit getrennt. Sie enthielt Säuren, deren Schmelzpunct bei 62° lag, während in der Flüssigkeit Säuren waren, die bei 40° schmolzen. Durch Umkrystallisiren der harten Seife aus schwachem Alkohol stieg der Schmelzpunct der Säuren auf 65°. Die ganze Menge wurde jetzt in Bleisalze verwandelt und diese mit starkem siedenden Alkohol behandelt. Ein beträchtlicher Theil ging in Lösung. Aus dem ungelösten Theil wurde die Säure abgeschieden. Der Schmelzpunct lag bei 74—75°, stieg aber durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether und blieb schliesslich constant bei 78°. Die so gewonnene Säure war Cerotinsäure. Die Verf. haben das Silbersalz derselben analysirt und die Säure mit der aus chinesischem Wachs bereiteten Cerotinsäure verglichen. Ausser Cerotinsäure waren eine grosse Anzahl anderer theils fester, theils flüssiger und flüchtiger Säuren derselben Reihe und von den letzteren Essigsäure in grösster Menge entstanden.

Oxydation mit Salpetersäure. Nach Hofstädter (Ann. Ch. Pharm. 91, 326) wird das Paraffin durch concentrirte Salpetersäure

zu Bernsteinsäure oxydirt. Verdünnte Salpetersäure liefert andere Producte. Ungefähr 1 Kilo Paraffin wurde in 3 Portionen mit dem 5—6fachen Volumen käuflicher Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht, die vorher mit dem $1\frac{1}{2}$fachen ihres Volumens Wasser verdünnt war, gekocht. Anfänglich fand kaum Einwirkung statt, aber allmälig begann die Oxydation; es traten rothe Dämpfe und der Geruch nach Buttersäure auf. Das Product wurde in derselben Weise, wie das mit Chromsäure erhaltene behandelt. Es enthielt gleichfalls Cerotinsäure neben vielen anderen Säuren, von denen Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Oenanthylsäure nachgewiesen und durch fractionirte Sättigung und Destillation isolirt wurden. Die Salpetersäure enthielt Blausäure. Nachdem diese abdestillirt war, wurde sie mit Soda neutralisirt und mit basisch salpetersaurem Blei versetzt. Es schied sich ein Niederschlag ab, der mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine bei 117° schmelzende Säure lieferte, welche, nach der Methode von Arppe (Ann. Ch. Pharm. 124, 86) behandelt, sich als ein Gemenge von Bernsteinsäure und Anchoïnsäure (Schmelzp. 117—118°) erwies.

Salpetersäure, die mit dem 4fachen ihres Volumens Wasser verdünnt ist, wirkt nur äusserst langsam auf Paraffin ein, liefert aber doch nach 12tägigem Erhitzen eine kleine Menge von Fettsäure, die leicht so weit gereinigt werden kann, dass sie den Schmelzpunct 73° zeigt.

Ueber eine neue flüchtige und zuckerähnliche Substanz im Kautschuk von Gabon.

Von Aimé Girard.

(Compt. rend. 17, 820.)

Aus der französischen Colonie Gabon an der Westküste von Afrika kommt eine Sorte Kautschuk in den Handel, die sich in ihrem Ansehen von den anderen Sorten unterscheidet und die weder von Ficus-Arten, noch von Euphorbiaceen, sondern von grossen Lianen stammt, deren botanische Art noch nicht bestimmt ist. Der ausgeschlossene, an der Luft coagulirte und mit den Händen durchgeknetete Saft wird in längliche Brode geformt, denen die Eingebornen den Namen *n'dambo* geben. Diese Brode schliessen oft eine weisse Flüssigkeit ein, welche sich allmälig verändert und die Ursache ist, dass dieses Kautschuk bei längerem Aufbewahren oft alle seine werthvollen Eigenschaften verliert. Ein solches verändertes Kautschuk wurde durch Hitze zersetzt, um es in Theer zu verwandeln. Bei dieser Operation bemerkten die Fabrikanten in den condensirten flüchtigen Producten eine weisse, in feinen Nadeln krystallisirte, süss schmeckende Substanz. Diese ist nach den Untersuchungen des Verf. schon fertig gebildet in dem Gabon-Kautschuk enthalten. Der Verf. nennt sie *Dambonit*. Wird der reine frisch eingeführte Kautschuksaft bei gelinder Wärme verdunstet, so

trocknet er zu einer gefärbten krystallinischen Masse ein, aus der man durch Lösen in Alkohol leicht reinen Dambonit enthält. In dem vom Verf. untersuchten Kautschuk war etwa 0,5 Proc. davon enthalten. Der Dambonit ist weiss, leicht löslich in Wasser und gewöhnlichem Alkohol, wenig in absolutem Alkohol. Er schmilzt bei 190° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen auf 200—210° ohne Zersetzung in feinen langen glänzenden Nadeln. Aus Alkohol krystallisirt er in sechsseitigen Prismen. Die Analyse ergab die Formel $C_4H_8O_3$ (C=12, O=16). Aus Wasser krystallisirt er schwierig in schiefen Prismen mit $1\frac{1}{2}H_2O$. — Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein, concentrirte heisse verkohlt ihn, kalte Salpetersäure löst ihn ohne Veränderung, heisse oxydirt ihn zu Oxalsäure und Ameisensäure. Concentrirte Alkalien wirken selbst bei 100° nicht darauf ein, vermindern aber die Löslichkeit in Wasser beträchtlich. Kalkwasser, Barytwasser und essigsaures Blei geben keine Niederschläge. Die alkalische Kupferlösung wird nicht davon reducirt. Er lässt sich weder in alkoholische noch in Milchsäure-Gährung versetzen.

Der Dambonit verbindet sich mit Jodkalium. Mischt man warme alkoholische Lösungen beider Körper, so scheiden sich beim Erkalten schöne Krystalle $KJ + 2C_4H_8O_3$ ab. — Rauchende Jodwasserstoffsäure greift ihn schon in der Kälte an und zersetzt ihn rasch bei 100°, ebenso wirkt Salzsäure bei 110°. Der Dambonit spaltet sich bei diesen Reactionen in Jodmethyl resp. Chlormethyl und eine gelöst bleibende, neutrale sehr schön krystallisirende Substanz von der Zusammensetzung des Traubenzuckers, welche der Verf. *Dambose* nennt.

$$\underset{\text{Dambonit}}{C_4H_8O_3} + HJ = \underset{\text{Dambose}}{C_3H_6O_3} + CH_3J.$$

Zur Darstellung der Dambose erhitzt man am vortheilhaftesten den Dambonit mit überschüssiger rauchender Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, trennt nachher die Lösung vom abgeschiedenen Jodmethyl und versetzt erstere mit 95 gräd. Alkohol, wodurch die Dambose vollständig als weisses Pulver gefällt wird. Man wäscht mit Alkohol, löst in wenig siedendem Wasser und versetzt diese Lösung mit dem hundertfachen Vol. siedenden Alkohols. Beim Erkalten krystallisirt die Dambose in schönen sechsseitigen Prismen. Sie ist leicht löslich in Wasser, jedoch weniger als der Dambonit, und krystallisirt aus Wasser in ziemlich dicken wasserfreien Prismen, wodurch sie sich von dem sonst sehr ähnlichen Inosit unterscheidet. Sie ist unlöslich in Alkohol, namentlich in absolutem.

Die Dambose ist ein sehr beständiger Körper, beim Erhitzen bis auf 230° wird sie nicht verändert, bei dieser Temperatur jedoch schmilzt sie und fängt an, sich zu färben, bei höherer Temperatur zersetzt sie sich. — Brom greift sie selbst bei 160° noch nicht an, erst bei ungefähr 180° bildet sich Bromwasserstoffsäure und ein gebromtes Product. Phosphorchlorid wirkt erst bei 150° ein und liefert Salzsäure und ein camphorartig riechendes Product. Rauchende Salpetersäure löst die Dambose ohne Veränderung und aus dieser Lösung lässt sich

nach 10 minutenlangem Stehen letztere durch Alkohol unverändert wieder abscheiden. Siedende Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure. Beim Zusammenreiben mit kaltem Schwefelsäurehydrat löst sich die Dambose leicht zu einem farblosen Syrup, der mit Wasser verdünnt und mit Blei- oder Baryumcarbonat neutralisirt, leicht lösliche, gummiartige, bei 150° beständige Salze giebt, die durch Alkohol aus ihrer wässerigen Lösung gefällt werden können. Die Analyse ergab für diese Salze die Formel $C_9H_{16}S_2O_{15}, Ba \left\{= C_9H_{16}\left(\begin{matrix}SO_2 Ba^{O} \\ SO_2 \;\;\; {}_{O}\end{matrix}\right)O_9\right\}$ und $C_9H_{16}S_2O_{15}, Pb$. Die aus diesen Salzen erhaltene freie *Dambosulfosäure* trocknet im Vacuum zu einem dicken, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Syrup ein, der an feuchter Luft sich unter Abscheidung von Dambose zersetzt. Die Dambosulfosäure reducirt augenblicklich die alkalische Kupferlösung, eine Eigenschaft, die die freie Dambose nicht besitzt.

Concentrirte Alkalien sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung auf die Dambose und Metallsalze geben in der wässerigen Lösung derselben keine Niederschläge. Fügt man indess eine alkoholische Lösung von ammoniakalischem essigsaurem Blei zu einer wässerigen Damboselösung, so entsteht ein weisser, in Wasser löslicher Niederschlag, der bei 120° sich ohne Veränderung trocknen lässt und dann die Zusammensetzung $(C_3H_5O_3)_2Pb + PbO$ hat. Ebenso giebt eine Lösung von Baryt in Holzgeist einen weissen, aber leicht veränderlichen Niederschlag, der bei 110° getrocknet die Zusammensetzung $2(C_3H_6O_3)BaO$ zu haben scheint. — Die Dambose ist nicht gährungsfähig.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass die Dambose ein polyatomiger Alkohol und der Dambonit der Methyläther desselben ist.

Ueber Methintrisulfonsäure, das Anfangsglied einer neuen Säurereihe.

Von Dr. M. Theilkuhl.

(Ann. Ch. Pharm. 147, 134.)

Methintrisulfonsäure nennt Verf. eine Säure $CH_4S_3O_9 = CH(SO_2OH)_3$.

Darstellung: Gut getrocknetes methylschwefelsaures Calcium wird mit der sechsfachen Menge stark rauchender, etwa 10 Proc. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure einen Tag im Wasserbad erhitzt, wobei Schwärzung und reichliche Entwicklung von schwefliger Säure stattfindet, das Product zur Zerstörung von etwa unzersetzter Methylschwefelsäure einige Stunden mit Wasser gekocht, mit Bleicarbonat neutralisirt, aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat vom Schwefelblei zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs ge-

kocht, mit reinem Calciumcarbonat neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft. Es krystallisirt ein Calciumsalz in schön ausgebildeten kurzen derben Prismen. Da dieses Salz gut krystallisirt, kann das Sättigen mit Bleicarbonat umgangen werden, indem man das Rohproduct mit Aetzkalk neutralisirt, aus dem Filtrat den überschüssigen Kalk durch Kohlensäure fällt, und das anschiessende Calciumsalz durch Umkrystallisiren reinigt. — Die Bildung der Methintrisulfonsäure bei diesem Verfahren, ist einstweilen nicht hinreichend erklärt.

Das *methintrisulfonsaure Calcium* $(CHS_3O_9)_2Ca_3 + 12H_2O$ wird in besonders schönen Krystallen erhalten, wenn man eine mässig concentrirte Lösung desselben mit Alkohol übergiesst und mehrere Tage sich selbst überlässt. Bei 120° verliert das Salz 10 Mol. Krystallwasser, die beiden letzten Mol. entweichen bei 180°. Es ist sehr beständig gegen hohe Temperatur und gegen oxydirende Agentien. Bei eintägigem Erhitzen des wasserfreien Salzes mit concentrirter Salpetersäure und Kaliumbichromat auf 160° war noch keine Spur von Schwefelsäure gebildet.

Methintrisulfonsaures Baryum $(CHS_3O_9)_2Ba_3 + 9H_2O$ scheidet sich aus mässig concentrirter Lösung des Calciumsalzes auf Zusatz von Chlorbaryum in feinen glänzenden Blättchen ab, krystallisirt aus kochendem Wasser oder kochender verdünnter Salzsäure in schönen Nadeln oder Blättern; aus der salzsauren Lösung krystallisirt kein saures Salz. Das Salz verliert bei 100° 6 Mol., bei 200° die übrigen 3 Mol. Krystallwasser.

Methintrisulfonsaures Kalium $CHS_3O_9K_3 + H_2O$, erhalten durch genaues Ausfällen einer kochenden Lösung des Calciumsalzes mit Kaliumbicarbonat, ist leicht in Wasser löslich, krystallisirt in kleinen glänzenden, harten Prismen, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren.

Ein *basisches Bleisalz*, aus mikroskopischen, sternförmig gruppirten Nadeln bestehend, fällt aus der mit etwas Alkohol versetzten erwärmten Lösung des Calciumsalzes durch Bleizucker. Es wurde mit verdünntem Weingeist gewaschen, ist in Wasser schwer löslich. Bei 100° getrocknet enthält es 65,4 Proc. Blei, entsprechend der Formel $(CHS_3O_9)_2Pb_3 + 2PbO$.

Durch Zerlegen des in Wasser vertheilten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man eine Lösung der *Methintrisulfonsäure*, die nach vorsichtigem Eindampfen im Vacuum über Schwefelsäure schöne lange, sehr zerfliessliche Nadeln liefert, die sehr stark sauer, auch in absolutem Alkohol leicht löslich sind, und sich daraus ebenfalls wieder in Nadeln abscheiden.

Bei eintägigen Erhitzen von Acetonitril mit dem dreifachen Volum rauchender Schwefelsäure am aufwärts gerichteten Kühler bildet sich keine Methintrisulfonsäure, sondern nur, wie bereits bekannt, Methylendisulfonsäure. — Verf. setzt die Untersuchung fort, hofft namentlich durch Behandlung von Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure mit rauchender Schwefelsäuren zu Trisulfonsäure zu gelangen.

Ueber βCyan- und Carboxylnaphtalin.

Von V. Merz und H. Mühlhäuser.

Wie der Eine von uns (diese Zeitschr. N. F. 4, 393) gezeigt hat, lassen sich Faraday's isomere Naphtalinsulfosäuren leicht erhalten und trennen. Seither hat A. Eller (deut. chem. Ges. Berlin. 1868, 165 oder d. Z. N. F. 4, 723) die entsprechenden Naphtole dargestellt und glaubt, sie seien identisch. — Bei den Cyan- und Carboxylderivaten der Sulfosäuren ist die Isomerie nicht zweifelhaft.

Werden gleiche Theile Cyankalium und Kalium-β Sulfonaphtalat destillirt, so erhält man, neben etwas Ammoniumcarbonat und Spuren von Cyanammonium, reichliche Mengen eines gelblichen Körpers, welcher sehr rasch erstarrt. αCyannaphtalin bleibt c. p., wie bekannt, wenigstens in der Regel noch Tage lang flüssig. Auch schmolz das rohe βCyanür erst oberhalb 50°. Wir rectificirten es. Hierbei destillirt, wie auch bei der rohen αVerbindung der Fall ist, mit den ersten Theilen etwas Naphtalin; die Hauptmenge versiedete oberhalb 300°. Das etwas röthliche Destillat wurde aus heissem Ligroïn mehrfach umkrystallisirt. Doch war die Substanz nicht völlig zu entfärben, obwohl schon die erste Krystallisation einen nicht weiter veränderlichen Schmelzpunct zeigte. Erneute Destillation führt rasch zum Ziel. Man erhält eine stearinartige schön weisse Masse. Vereinzelte Tropfen in der Vorlage erstarren augenblicklich.

Die Verbrennung des βCyannaphtalins gab 85,98 und 4,80 Proc. Kohlenstoff und Wasserstoff, berechnet 86,27 und 4,58 Proc.

βCyannaphtalin schmilzt bei 66,5° zur farblosen oder kaum gelblichen Flüssigkeit. Giebt beim Erkalten, unter Anhäufung krystallinischer Warzen, eine stearinartige, harte, klingende Masse, welche sich stark contrahirt, unter Krachen reisst und durchaus kein fettiges Anfühlen zeigt. Versiedet völlig constant bei 304—305° (corr.). Riecht nur schwach und schmeckt erst nach einiger Zeit brennend aromatisch. Von Wasser wird βCyannaphtalin kaum, von Weingeist und Aether leicht, von heissem Ligroïn ziemlich leicht gelöst. Aus der heissen Lösung fällt beim Erkalten ein grosser Theil der Cyanverbindung in weissen central gruppirten, indessen nur wenig deutlichen Blättchen, welche, locker gehäuft, die ganze Flüssigkeit erfüllen. Bessere Krystalle erhält man, wenn Lösungen des Cyanürs in Petroleumäther oder wässerigem Weingeist freiwillig abdunsten. Die βVerbindung krystallisirt dann in dicken farblosen bis porzellanartigen Schuppen.

Durch alkoholische heisse Kalilauge geht das βCyannaphtalin leicht in Carboxylnaphtalin über. So war die Umsetzung bei einem Versuche nach zweistündigem Erhitzen bis auf Spuren vollständig. Wie beim αCyanür lässt sich übrigens auch hier eine intermediäre Verbindung, offenbar: $N\begin{cases}C_{11}H_7O\\H_2\end{cases}$, festhalten, welche indessen noch nicht näher untersucht worden ist. Von Säuren wird, wie die αVer-

bindung, so auch das βCyannaphtalin träge aber glatt zerlegt. Der Versuch (sechsstündiges Erhitzen mit mässig verdünnter Salzsäure auf 160—180°) gab 112,11 Proc. Säure und — aus dem Platin des Platinsalmiaks abgeleitet — 35,60 Proc. Salmiak, während die Schmelzungsgleichung:

$$C_{10}H_7.CN + 2H_2O + HCl = C_{10}H_7.CO_2H + NH_4Cl$$

112,42 Proc. Säure und 34,97 Proc. Salmiak verlangt.

Die Ausbente an Cyannaphtalin aus dem Kalium-βSulfonaphtalat ist etwas geringer wie bei der αVerbindung, doch nicht unter 55—60 Proc. von der theoretischen Menge. So wurden aus 220 Grm. Kalium-βSalz 82 Grm. Cyanür erhalten.

Vergleichsweise mag hier einiger Beobachtungen über das αCyannaphtalin gedacht werden. Diese Verbindung lässt sich aus Petroleumäther gut krystallisiren und völlig rein erhalten. Am besten wird vorläufig gereinigtes Cyanür mit so vielem Petroleumäther erhitzt, dass etwas Cyanür als geschmolzene Masse zurückbleibt. Der Rückstand ist gelblich gefärbt, die darüber stehende Lösung aber farblos. Wird verdunsten gelassen, so krystallisirt die αVerbindung in prachtvollen Gruppen atlasglänzender breiter Nadeln. Sie ist übrigens im Petroleumäther augenscheinlich um ein Mehrfaches leichter löslich wie das βCyanür. — Wiederholt umkrystallisirtes αCyanür schmolz constant bei 37,5° und destillirte innerhalb eines Grades, von 297—298° (corr.). Schmelz- und Siedepunct liegen also um 29 und um 7° tiefer wie bei der βVerbindung. (Zu den verschiedenen Versuchen diente natürlich dasselbe Thermometer; auch wurden bei den Siedepunctsbestimmungen möglichst übereinstimmende Verhältnisse eingehalten.) Reines frisch destillirtes αCyanür ist farblos und lichtbrechend wie Schwefelkohlenstoff, wird jedoch sehr rasch etwas gelblich. Es ruchtet beim Erstarren stark aus, wobei grosse Gruppen deutlicher Nadeln entstehen.

βNaphtoesäure[1]). Wie schon erwähnt, geht das βCyannaphtalin durch alkoholische heisse Kalilauge leicht in Carboxylnaphtalin über. Wir benutzten reines Cyanür. Hatte die Ammoniakentwicklung aufgehört, so wurde der Weingeist verjagt und die zuvor verdünnte alkalische Lösung mit Salzsäure übersättigt. Hierbei präcipitirt die βNaphtoesäure in weissen krystallinischen Flocken, welche aus vielem siedendem Wasser krystallisirt, dann destillirt und wieder krystallisirt wurden.

Verbrannt gab die Säure 76,43 und 4,97 Proc. Kohlenstoff und Wasserstoff, während die Formel $C_{11}H_8O_2$ 76,74 und 4,65 Proc. verlangt.

---

1) Gegenüber der etwas weitläufigen Benamsung als „α oder β Naphtalincarboxylsäure" dürfte „α oder β Naphtoesäure" den Vorzug der Kürze haben. Auch erinnert der Wortlaut noch am ehesten an denjenigen des entsprechenden Derivats aus der Benzolreihe: Benzoësäure. — Wo in analoger Weise auf Abkömmlinge der Naphtoesäuren oder Cyannaphtaline übertragene Namen Collisionen verursachen würden, liese sich die sonst übliche Benamsung beibehalten, z. B. „Menaphtylamin" unterscheidungsweise vom nicht mehr disponibeln Naphtylamin.

βNaphtoesäure krystallisirt aus heissem Wasser in langen weissen, aus Ligroïn in breiteren seidenglänzenden Nadeln. Löst sich auch in den heissen Flüssigkeiten nur wenig, spurweise in den kalten, leicht in Alkohol und Aether. Ist geruch- und geschmacklos; liefert jedoch, wenn erhitzt, scharfe Husten erregende Dämpfe. Sublimirt zu weissen glänzenden, oft zolllangen Nadeln, welche meistens einzeln, mitunter fächer- oder federbartartig gereiht erscheinen. Sorgfältig umkrystallisirte, aus βCyanür einerseits durch Alkalien, anderseits durch Salzsäure erhaltene Säure schmolz constant bei 182° (corr. 184°), also um 22° höher wie die αVerbindung. Geschmolzene βSäure erstarrt langstrahlig krystallinisch. Destillirt oberhalb 300°.

Wird βCarboxylnaphtalin mit überschüssigem Barythydrat destillirt, so zerfällt es wie die αSäure in Kohlensäure und Naphtalin. (Schmelzpunct 79—80°.)

$$C_{10}H_7.CO_2H = C_{10}H_8 + CO_2.$$

Die βNaphtoate sind, mit Ausnahme der Alkalisalze, nur wenig löslich. Wie bei den Sulfonaphtalaten scheint auch hier die geringere Löslichkeit durchgängig den Salzen der βReihe zuzukommen.

Silber-βNaphtoat $C_{10}H_7.CO_2Ag$. Bei 120° getrocknetes Salz enthielt 38,70 38,80 Proc. Silber, ber. 38,71 Proc. — Präcipitirt aus der Lösung eines Alkali-βNaphtoats auf Zusatz von Silbersolution in weissen krystallinischen Flocken, welche sich auch in kochendem Wasser nur wenig lösen und beim Erkalten in moosartigen Formen anschiessen. Salpetersäure trübt die kalte Lösung und fällt allmälig einige Flocken von βCarboxylsäure. Die Säure ist also weniger löslich als ihr Silbersalz.

Calcium-βNaphtoat $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_7.CO_2}{C_{10}H_7.CO_2}{>}Ca + 3H_2O$. Lufttrockenes Salz enthielt 11,99 11,84 Proc. Wasser, anhydrisches, bei 120° getrocknetes, 10,50 Proc. Calcium; berechnet: 12,39 10,47 Proc. Wasser und Calcium. — Wurde bei der Umsetzung von Natrium-βNaphtoat und Chlorbaryum in weissen Flocken, aus verdünnter Lösung in deutlichen kleinen Nadeln erhalten. Ist in vielem siedendem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten in Büscheln seidenglänzender langer Nadeln. Löst sich in 1800, Calcium-αNaphtoat schon in 93 Thl. Wasser von 15°. Auch werden Lösungen des αSalzes durch Alkali-βNaphtoate allmälig krystallinisch gefällt. Lufttrockene (nach Hofmann auch vacuumtrockene) αVerbindung enthält 2 Mol. Krystallwasser, also weniger wie das βSalz. Gefd. 8,75 8,77 Proc. Wasser, ber. 8,61 Proc. Wasserfreies Salz enthielt 10,68 Proc. Calcium.

Baryum-βNaphtoat $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_7.CO_2}{C_{10}H_7.CO_2}{>}Ba + 4H_2O$. Gefunden in lufttrockenem Salz 12,98 12,80 Proc. Wasser, in anhydrischem, bei 120° getrocknetem 28,58 Proc. Baryum; berechnet 13,07 28,60 Proc. Wasser und Baryum. — Erhältlich wie das Calciumsalz und unter gleichen Erscheinungen. Krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln. Löst sich in 1400 Thl. Wasser von 15°. Wird auch beim Vermischen gesättigter Baryum-αNaphtoatlösung mit einem

Alkali-βSalz als krystallinische Fällung erhalten, welche aus heissem Wasser in den Formen des βNaphtoats anschiesst.

Mercuro-, Blei-, Zink- und Ferrosalze werden durch die Alkaliverbindungen der beiden Naphtoesäuren weiss, Cupridsalze grünlich, Ferridsalze fleischfarben gefällt. Cuprid- und Ferridverbindung der βNaphtoesäure sind merklich heller wie bei der αSäure. Die Ferridniederschläge entstehen auch bei sehr starker Verdünnung.

Unsere Versuche zeigen, dass die Isomerie der Naphtalinmonosulfosäuren in ihren Derivaten erhalten bleibt. Die wenigstens scheinbare Identität der Naphtole lässt auf intramoleculare Umgruppirungen schliessen; andererseits ist allenfalls denkbar, dass die Eigenschaften der Naphtole durch örtlichen Wechsel der Hydroxylgruppe nicht merklich geändert werden. Ueberführung der Naphtole in haloïdirte Naphtaline dürfte vielleicht hierüber Auskunft geben. Isomere Haloïdnaphtaline lassen sich übrigens höchst wahrscheinlich direct aus den Sulfosäuren erhalten, da diese, wie ihre Umbildung in Cyannaphtaline zeigt, puncto Aetherificirung sich verhalten dürften wie die eigentlichen Alkülschwefelsäuren. Einige bezügliche Mittheilungen werden später folgen.

Wir beabsichtigten, noch die wichtigsten Derivate des βCyan- und Carboxylnaphtalins mit in den Bereich unserer Arbeit zu ziehen; wegen bevorstehender Abreise des Herrn Dr. Mühlhäuser musste jedoch die Untersuchung in der vorliegenden Fassung theilweise zum Abschluss gelangen.

Universitätslabor. Zürich, 10. Januar 1869.

Ueber das Reten.

Von A. Wahlforss.
Docent in Helsingfors.

Ungefähr vor zwei Jahren wurde mir aus der Fabrik Qvist et Comp., unweit Tawastehus in Finnland, eine körnige Masse von Butterconsistenz, angeblich abstammend aus spätern Antheilen der Destillation des Finnischen Holztheers, zur Untersuchung mitgetheilt. Diese wurde auch von Herrn E. Qvist und mir begonnen.

Die Reinigung des rohen Materials bot einige Schwierigkeiten dar. Durch starkes Pressen und Umkrystallisiren aus Aether erhielten wir aber endlich Krystalle, die wir als *Reten* erkannten.

Die früheren Untersuchungen über diesen Kohlenwasserstoff von Knauss, Fehling, Fritzsche und Berthelot boten einige Verschiedenheiten dar, und die Eigenschaften des von uns gefundenen wollten auch nicht ganz mit allen früheren Angaben übereinstimmen. Um daher diese Sache völlig ins Klare zu bringen, wurde:

1. Reten, von Fritzsche dargestellt, mehrere Male umkrystallisirt und seine physikalischen Eigenschaften genau geprüft.

2. Eine Probe, uns durch die Güte des Herrn Prof. Fehling mitgetheilt, ebenfalls gereinigt, analysirt und daraus die Verbindungen mit Schwefelsäure und Pikrinsäure dargestellt, welche ebenfalls analysirt wurden, und

3. Die Reinigung von unserem Material im grossen Maassstabe bewerkstelligt. Das obengenannte rohe Material wurde in der Winterkälte stark gepresst, mit 10 Proc. Benzin zusammengeschmolzen und wieder gepresst. Nach dieser Vorreinigung wurde das Reten durch Schmelzen, Pulvern und partielles Lösen in Alkohol in 4 Fractionen getheilt, jede von diesen so lange umkrystallisirt, als sich der Schmelzpunct noch veränderte.

Alle Proben zeigten schliesslich den Schmelzpunct 98—99°, Fehling hatte denselben angegeben, Fritzsche 95°, Berthelot auch 95°.

Das Reten $C_{18}H_{18}$ wurde analysirt, ebenso das Disulphobaryumsalz und die Pikrinsäure-Verbindung, und die Angaben von Fritzsche darüber vollkommen bestätigt.

Eine für das Reten sehr characteristische Reaction ist die gegen Chromsäure. Reten mit 5 Thl. Kaliumbichromat, 8 Thl. englischer Schwefelsäure, mit $2^1/_2$ Vol. Wasser vermischt, in Berührung wird heftig angegriffen, Kohlensäure entwickelt sich und die Reaction geht einige Stunden ohne äusseres Erwärmen fort.

Endlich erhitzt man, bis die Lösung grün wird. Das Reten hat sich hierbei in ein rothes Pulver verwandelt, welches man abfiltrirt. Das Filtrat liefert bei der Destillation nur Essigsäure, deren Gegenwart durch die Analyse des Silbersalzes nachgewiesen wurde. Die rückständige concentrirte Chromalaunlösung wurde mit Aether erschöpft. Durch Abtreiben des Aethers und Sublimation des Rückstandes erhielt ich Phtalsäureanhydrid vom Schmelzpunct 128°. Das Baryum- und Silbersalz der Phtalsäure wurden auch analysirt.

Das Hauptproduct der Einwirkung war ein ziegelrothes Pulver. Daraus wurde mit Alkohol ein in langen flachen orangefarbenen Nadeln krystallisirender Körper gewonnen, für den ich vorläufig den Namen „*Dioxyretisten*“ vorschlage. Derselbe schmilzt bei 194—195°, sublimirt in geringem Grade. Er löst sich in Alkohol, leichter in Aether und Benzin. Er löst sich nicht in Natronlauge, entwickelt mit Chlorbenzoyl keine Salzsäure, wird von Chromsäure nur wenig angegriffen. Der Körper löst sich in Vitriol mit tiefgrüner Farbe. Die alkoholische Lösung wird von Kalihydrat erst tiefer roth, dann grün gefärbt.

Die Analyse führte zur Formel $C_{16}H_{14}O_2$.

Zur Bestimmung des Moleculargewichtes wurde durch Behandeln mit Brom das erste Substitutionsproduct dargestellt. Dieses ist der Stammsubstanz zum Verwechseln ähnlich, nur ist die Farbe etwas heller. Es schmilzt bei 210—212°. Die Brombestimmung stimmt mit der Formel $C_{16}H_{13}BrO_2$ vollkommen überein.

Das *Dioxyretisten* wurde ferner mit *Zinkstaub* in einer böhmi-

schen Glasröhre erhitzt. Dabei destillirt ein Oel über, welches bald erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden weisse glänzende Blättchen erhalten, deren Analyse zur Formel $C_{16}H_{14}$ führte. Der Kohlenwasserstoff bildet mit Pikrinsäure eine in langen gelbrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, vom Schmelzpunct 94°. Ich habe dafür den Namen *Retisten* gewählt.

Die Oxydation des Retens $C_{18}H_{18}$ erfolgt in der Weise, dass sich 2C und 4H ablösen unter Bildung von $C_{16}H_{14}O_2$. Dieser Körper verliert durch Zinkstaub direct O_2, es bleibt ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$, der sich vom Reten um C_2H_4 unterscheidet.

Wie und in welcher Oxydationsfolge die secundären Producte, wie Essig- und Phtalsäure entstehen, darüber müssen künftige Untersuchungen Auskunft geben, ebenso ob der neue Kohlenwasserstoff mit dem von Pelletier und Walther untersuchten *Retisterin* identisch ist.

St. Petersburg, Januar 1869.

Ueber Heptachlortoluole.

Von F. Beilstein und A. Kuhlberg.

Der Theorie nach kann es nur 2 Körper von der Formel C_7HCl_7 geben:

$$C_6HCl_4.CCl_3 \text{ und } C_6Cl_5.CHCl_2.$$

Diese Körper entstehen in der That nach den früher mitgetheilten Principien. Sehr überraschend ist es aber, dass wir bei den Versuchen, das *Perchlortoluol* C_7Cl_8 darzustellen, niemals diesen Körper erhielten, sondern stets ein *drittes Heptachlortoluol,* welches sich von den beiden anderen isomeren Formen scharf unterscheidet, und das schliessliche Umwandlungsproduct *aller* Toluolderivate repräsentirt.

1. *Vierfachgechlortes Benzotrichlorid* $C_6HCl_4.CCl_3$ bildet sich beim Behandeln des Tetrachlortoluols mit Chlor in der Siedehitze. Es gelingt so nicht die ganze Menge des Tetrachlortoluols in den Körper $C_6HCl_4.CCl_3$ zu verwandeln. Man erhält nur ein Gemenge von $C_6HCl_4.CH_2Cl$, $C_6HCl_4.CHCl_2$ und $C_6HCl_4.CCl_3$, das man zunächst durch Fractioniren trennt. Die bei 310—320° siedenden Antheile erstarren nach einiger Zeit. Man befreit sie durch Abpressen zwischen Fliesspapier vom anhaftenden Oel (bestehend aus $C_6HCl_4.CH_2Cl$ und $C_6HCl_4.CHCl_2$) und reinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Blendend weisse Krystalle, bei raschem Erkalten der alkoholischen Lösung feine, kurze Nadeln, bei langsamem Blättchen. Siedet unter geringer Zersetzung constant bei 316°, schmilzt bei 104°. In heissem absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich, wenig in kaltem.

Durch Erhitzen mit Wasser auf 270° spaltet sich der Körper langsam in HCl und *Para-Tetra-Chlorbenzoësäure*:

$C_6HCl_4.CCl_3 + 2H_2O = C_6HCl_4.CO_2H + 3HCl$.

Brom ist ohne Wirkung auf den Körper, ebenso Antimonchlorid, unter *gewöhnlichem* Drnck.

Fünffachgechlortes Benzylalchlorid $C_6Cl_5.CHCl_2$ liess sich nicht durch Behandeln von Pentachlortoluol mit Chlor in der Hitze darstellen. Wir erhielten es durch Behandeln des Bittermandelöl-Chlorids $C_6H_5.CHCl_2$ mit Chlor, bei Gegenwart von Jod, so lange noch Absorption erfolgte, zuletzt unter Beihülfe von Antimonchlorid. Ehe man das chlorirte Bittermandelöl mit $SbCl_5$ behandelt, ist es durchaus nöthig jede Spur Jod zu entfernen. Das gewaschene Chlorid wird destillirt, das rothgefärbte Destillat mit Kalilauge gewaschen und wieder destillirt, bis ein farbloses Destillat erhalten wird, das man mit Chlorantimon versetzt und so lange Chlor einleitet, als noch Absorption erfolgt. Nach dem Entfernen des Antimonchlorids mit Salzsäure wird destillirt und das Destillat mit einem grossen Ueberschuss an $SbCl_5$ langsam destillirt. Die nach dem $SbCl_5$ übergehenden Antheile werden mit HCl gewaschen und hierauf mit 80 Proc. Alkohol wiederholt ausgekocht. Hierbei bleibt das unten beschriebene *Heptachlortoluol* ungelöst zurück. Die aus dem Alkohol sich ausscheidenden Krystalle werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Blendend weisse, flache, länglich oder dreieckig zugespitzte Blättchen. Schmilzt bei 109—110°, siedet constant und ohne Zersetzung bei 333—335°. Wird durch Erhitzen mit Wasser auf 300° *nicht* verändert. Ebenso durch Br.

Heptachlortoluol. Trotz der in verschiedenster Weise variirten Versuche ist es uns nicht gelungen ein völlig gechlortes Toluol darzustellen. Stets erhielten wir nur ein *Heptachlortoluol* C_7HCl_7, über dessen Constitution wir einstweilen keine bestimmten Angaben machen. Wir bezeichnen dasselbe vorläufig als Heptachlortolnol, um es von den beiden andern isomeren Formen C_7HCl_7 zu unterscheiden. Dieser Körper bildet sich *direct* durch Behandeln der Chloride $C_6Cl_5.CH_2Cl$ und $C_6H_2Cl_3.CCl_3$ mit überschüssigem $SbCl_5$. Er entsteht ferner bei der Darstellung des Chlorids $C_6Cl_5.CHCl_2$, aus Bittermandelöl-Chlorid, neben Ersterem.

Das *Heptachlortoluol* wird daher stets neben den isomeren Modificationen gebildet, von denen es jedoch leicht zu trennen ist. Vom höher siedenden $C_6Cl_5.CHCl_2$ trennt man es zunächst durch Destillation, von den letzten Spuren dieses Körpers, sowie des etwa beigemengten Chlorids $C_6HCl_4.CCl_3$ trennt man es durch wiederholtes Auskochen mit Weingeist. Man krystallisirt das Unlösliche aus Benzol um, oder löst in Benzol und fällt mit absolutem Alkohol.

Feine, blendend weisse Nadeln. Schmilzt bei 221°, siedet constant und vollkommen unzersetzt bei 310°. Wird durch Erhitzen auf 300° mit Wasser, Brom und $SbCl_5$ nicht verändert.

Sehr überraschend ist es, dass die anderen beiden Modificationen C_7HCl_7 in das Heptachlortoluol übergeführt werden können. Erhitzt man die Chloride $C_6Cl_5.CHCl_2$ oder $C_6HCl_4.CCl_3$ mit überschüssigem

$SbCl_5$ auf 300° im zugeschmolzenen Rohr, so werden beide vollständig in Heptachlortoluol umgewandelt.

Für die Chlorderivate des Toluols scheint eine einfachere Terminologie wünschenswerth. Bezeichnet man die Chlorderivate der *Phenyl*gruppe im Toluol als *Chlor*-Toluole, die Derivate der Methylgruppe aber als Toluol-*Chloride*, so hat man beispielsweise für die Körper

1.	2.
$C_6H_3Cl_2.CHCl_2$	$C_6H_4Cl.CCl_3$
2—2	1—3

1. *Bichlortoluol-Bichlorid;* 2. *Chlortoluol-Trichlorid,* oder in Zahlen 1. 2—2; 2. 1—3.

Wir geben im Folgenden eine systematische Uebersicht der bis jetzt untersuchten Toluolderivate. Es ist leicht einzusehen, dass hiermit die Zahl derselben nicht erschöpft ist. Da es *dreierlei* Chlorbenzoësäuren giebt, so muss es auch *dreierlei Monochlortoluole* geben, mit deren Darstellung wir gegenwärtig beschäftigt sind. Jedes dieser Chlortoluole wird dadurch zur Stammsubstanz einer besonderen Reihe von Derivaten.

Die Chlorderivate des Toluols.

$C_6H_5.CH_3$ Sdp. 110,3°. Sp. Gew. 0,8824 (0°).	$C_6H_5.CH_2Cl$ Sdp. 176°. Sp. Gew. 1,107 (14°).	$C_6H_5.CHCl_2$ Sdp. 205°. Sp. Gew. 1,2557 (14°).	$C_6H_5.CCl_3$ Sdp. 214°. Sp. Gew. 1,380 (14°).
$C_6H_4Cl.CH_3$ Sdp. 157°. Sp. Gew. 1,080 (14°).	$C_6H_4Cl.CH_2Cl$. Sdp. 214°. Sp. Gew. 1,297 (22°).	$C_6H_4Cl.CHCl_2$ Sdp. 234°.	α. $C_6H_4Cl.CCl_3$ Siedep. 245. β. $C_6H_4Cl.CCl_3$ Sdp. 260°. Schmilzt 30°. Sp. Gew. 1,51 (flüssig). γ. $C_6H_4Cl.CCl_3$ Sdp. 235° (flüssig).
$C_6H_3Cl_2.CH_3$ Sdp. 196°. Sp. Gew. 1,234 bei 21°.	$C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$ Sdp. 241°.	$C_6H_3Cl_2.CHCl_2$ Sdp. 257°. Sp. Gew. 1,518 bei 22°.	$C_6H_3Cl_2.CCl_3$. Sdp. 277°. Sp. Gew. 1,587 (21°).
$C_6H_2Cl_3.CH_3$ Sdp. 235°. Schm. 76°.	$C_6H_2Cl_3.CH_2Cl$ Sdp. 273°. Sp. Gew. 1,547 (23°).	$C_6H_2Cl_3.CHCl_2$ Sdp. 285°. Sp. Gew. 1,607 (22°).	$C_6H_2Cl_3.CCl_3$ Sdp. 298. Schm. 82°.
$C_6HCl_4.CH_3$ Sdp. 270°. Schmp. 92—95°.	$C_6HCl_4.CH_2Cl$ Sdp. 296—297°. Sp. Gew. 1,634 bei 25°.	$C_6HCl_4.CHCl_2$ Sdp. 305—306°. Sp. Gew. 1,704 (25°).	$C_6HCl_4.CCl_3$ Sdp. 316°. Schm. 104°.
$C_6Cl_5.CH_3$ Sdp. 300°. Schm. 218°.	$C_6Cl_5.CH_2Cl$ Sdp. 325° Schm. 107—109°.	$C_6Cl_5.CHCl_2$ Sdp. 334°. Schmp. 109—110°.	*Heptachlortoluol* C_7HCl_7 Sdp. 310°. Schm. 221°.

St. Petersburg, Januar 1869.

Ueber das Verhalten der Harnsäure gegen salpetrige Säure.

Von Dr. med. N. Sokoloff.

(Inaug.-Dissert. St. Petersburg, 1868.)

1. 30 Grm. *reine* Harnsäure wurde mit 60 Grm. Kaliumnitrit innig gemengt, hierauf mit 150 Grm. käuflicher Essigsäure übergossen und das Gemenge auf dem Wasserbade digerirt, bis zur völligen Lösung der Harnsäure. Dann wurde zur Trockne verdunstet, die löslichen Salze durch kaltes Wasser ausgezogen und hierbei 10 Grm. unlöslicher Rückstand erhalten. Die wässerige Lösung färbte sich auf Ammoniakzusatz himbeerroth.

2. Als ebenso 30 Grm. Harnsäure mit 60 Grm. KNO_2 und 100 Cc. HCl (spec. Gew. = 1,21) gemengt wurden, trat rasch Lösung ein. Beim Verdunsten wurden aber nur 7 Grm. des schwerlöslichen Körpers erhalten, der weisse, sehr kleine, feine Nadeln bildete, in heissem Wasser leichter löslich war als in kaltem und einmal gelöst, sich schwer nur wieder ausschied. Die wässerige Lösung enthielt wiederum die sich mit Ammoniak röthende Verbindung.

Der schwerlösliche Körper sieht dem *Alloxantin* sehr ähnlich und verhält sich auch gegen NH_3 und BaO wie dieser Körper, nur bleibt der violette Barytniederschlag beim Kochen unverändert.

Die Versuche mit gasförmiger HNO_2 fielen günstiger aus. 1 Thl. arseniger Säure wurde mit 6 Thl. NHO_3 (1,35) übergossen und das entweichende Gas durch Wasser gewaschen.

3. 100 Grm. Harnsäure im Becherglas mit 400 Cc. H_2O übergossen und durch das auf 65° erhitzte Gemenge HNO_2 geleitet, bis *alle* Harnsäure gelöst war. Anfangs schäumte die Masse, dann tritt eine reichliche Gasentwickelung ein (CO_2 und N) und zuletzt erhält man eine blassgelbe, saure Lösung, die auf dem Wasserbade bis zur Hälfte des Volumens eingedampft wurde. Hierbei wurden 20 Grm. eines blassgelben, krystallinischen Pulvers erhalten, das man filtrirte und auswusch. Filtrat und Waschwasser zur Trockne verdampft hinterliessen einen dunkelgelben Rückstand, der sich bis auf einen Rückstand von 2 Grm. in kochendem, verdünntem Weingeist löste. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Erkalten ziemlich grosse, schmutziggelbe Tafeln aus, die sich leicht in H_2O lösten. Das alkoholische Filtrat lieferte beim Verdunsten noch etwas Krystalle (im Ganzen 35 Grm.) und zuletzt eine syrupförmige, schmutzig-gelbe, saure Mutterlauge.

4. 100 Grm. Harnsäure, wie im Versuch 3 behandelt, lieferten 18 Grm. des pulverigen Körpers, 50 Grm. von den in Alkohol löslichen Krystallen und 3 Grm. des in Alkohol unlöslichen dunkelgelben Rückstandes.

5. 200 Grm. Harnsäure in 600 Cc. H_2O vertheilt. Während des Erkaltens färbte sich die Flüssigkeit himbeerroth, zuletzt dunkelkirschroth und wenig durchsichtig. Trotz der stark sauren Reaction mussten 50 Grm. HCl bis zu völliger Entfärbung zugefügt werden.

Man erhielt 33 Grm. des Pulvers und 60 Grm. der Krystalle und 15 Grm. in Alkohol unlöslichen Rückstand. Letzterer war diesmal dunkelbraun, flockig und nach dem Trocknen braun und pulverig.

6. 100 Grm. Harnsäure mit 300 Cc. H_2O übergossen, durch die auf 70° erhitzte Flüssigkeit HNO_2 geleitet, bis etwa nur 2 Grm. Harnsäure ungelöst blieben. Dann wurde filtrirt, das Filtrat zur Entfärbung mit verdünnter HCl versetzt und auf die Hälfte, im Wasserbade, eingedampft. Es schieden sich gelbe Flocken aus (3 Grm.), die abfiltrirt und gewaschen wurden. Das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heissen H_2O ausgezogen hinterliess 38 Grm. schwerlöslichen Rückstand. Die wässerige Lösung wurde verdunstet und der Rückstand mit kochendem 60 proc. Weingeist ausgezogen lieferte 10 Grm. der gelben Krystalle, dafür aber eine fast 4 Mal so grosse Menge der syrupigen Mutterlauge, als bei den früheren Versuchen. — Das diesmal erhaltene, in Alkohol unlösliche gelbe Pulver war anderer Art als früher. Es verhielt sich wie eine schwache Säure, zersetzt kohlensaure Alkalien unter CO_2-Entwickelung, wobei prachtvoll purpur-violette Lösunge entstehen. Säuren fällten daraus wieder ein gelbes leichtes Pulver. — Die bei den früheren Versuchen erhaltene gelbe Substanz löste sich zwar auch unter Purpurfärbung in kohlensauren Alkalien, die Lösung entfärbte sich aber rasch, namentlich beim Erwärmen, wobei viel NH_3 auftrat und die Lösung sich erst braun und zuletzt schwarz färbte. Nach einiger Zeit schieden sich schmutzigbraune Flocken aus und die filtrirte Flüssigkeit gab auf Säurezusatz einen geringen, braunen, kleberigen Niederschlag.

Der bei den Versuchen 3—5 erhaltene gelbe, in Alkohol unlösliche Rückstand löste sich ziemlich leicht in verdünnter HCl. Die Lösung gab beim Verdunsten flache Nadeln, welche völlig mit den Krystallen übereinstimmten, die bei Versuch 2 auftraten.

Die in Alkohol löslichen Krystalle erwiesen sich, trotz der abweichenden äusseren Eigenschaften, als *Oxalsäure.* Sie wurden zunächst in K_2CO_3 gelöst und die schmutzig-braune Lösung von den nach einiger Zeit auftretenden Flocken abfiltrirt und mit Alkohol gefällt. Dann presste man die Krystalle ab, löste sie in Wasser und fällte mit Chlorbaryum. Der gut gewaschene Niederschlag wurde hierauf in verdünnter HCl gelöst und mit der äquivalenten Menge H_2SO_4 ausgefällt. Das Filtrat schied nun Krystalle von reiner *Oxalsäure* ab, deren Gegenwart ausserdem durch die Analyse des Barytsalzes festgestellt wurde.

Urinilsäure $C_8H_7N_7O_6$. Die in Versuch 6 erhaltene, in H_2O schwer lösliche, noch gelbliche Säure löst sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Salzsäure fällt daraus sofort ein schweres Krystallpulver der Säure. Aus der siedenden wässerigen Lösung scheidet sich die Säure in kurzen, dicken, farblosen Prismen ab. Zur Analyse wurde die Säure wiederholt aus alkalischer Lösung gefällt, mit Alkohol gewaschen und bei 120° getrocknet. Die Säure enthäl kein Krystallwasser.

	Theorie	Mittel der Analysen
C	32,32	32,14
H	2,35	2,61
N	33,00	32,19

Die *Urinilsäure* ist *drei*basisch. Die *Alkali*salze krystallisiren gut, sind in H_2O sehr leicht löslich und fast unlöslich in Alkohol. Die Salze der *Erden* sind weisse, in H_2O und Essigsäure unlösliche, krystallinische Niederschläge. Einige Salze (z. B. Cu) ziehen, nach dem Trocknen, sehr begierig Wasser an.

Das *Kaliumsalz* $C_8H_5K_2N_7O_6$, durch Lösen der Säure in KHO oder K_2CO_3 erhalten, krystallisirt aus Wasser in grossen, farblosen Prismen. Alkohol fällt sofort ein wasserfreies Salz. In kaltem H_2O ist das Salz sehr leicht löslich, noch leichter in heissem, in Alkohol ist es unlöslich.

Baryumsalz $(C_8H_4N_7O_6)_2Ba_3$, durch Fällen des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum als weisses Krystallpulver erhalten, ist wasserfrei, in heissem H_2O sehr schwer löslich, in kaltem H_2O und Essigsäure ganz unlöslich. Durch HCl wird es zerlegt.

Calciumsalz $(C_8H_4N_7O_6)_2Ca_3$ und *Strontiumsalz* $(C_8H_4N_7O_6)_2Sr_3$ ähneln ganz dem Baryumsalz.

Silbersalz $C_8H_5Ag_2N_7O_6$. Weisser, pulveriger Niederschlag, bräunt sich am Licht und beim Kochen mit H_2O. Das abgepresste und rasch getrocknete Salz bräunt sich nicht am Licht. Zur Fällung wendet man am besten eine schwach mit Essigsäure angesäuerte Lösung an. — Das *Salz* $C_8H_4Ag_3N_7O_6$ wird aus einer schwach alkalischen Lösung des Kaliumsalzes als weisser, gelatinöser, schwer auszuwaschender Niederschlag erhalten. Das Salz schwärzt sich rasch, namentlich am Lichte, ebenso beim Erwärmen, daher wurden bei der Analyse wenig übereinstimmende Zahlen erhalten.

Cadmiumsalz $C_8H_5CdN_7O_6 + 3H_2O$ (lufttrocken), weisses Krystallpulver.

Am characteristischsten ist das *Kupfersalz* $C_8H_5CuN_7O_6 + 4H_2O$. Mengt man kalte verdünnte Lösungen des Kaliumsalzes und Kupfervitriol, so scheiden sich, je nach der Concentration, schneller oder langsamer, am Boden und an den Wandungen des Glases kurze, feine Nadeln ab, welche genau die Farbe des Kupferoxyduls besitzen. Mengt man heisse Lösungen obiger Salze, so scheiden sich zunächst grünlichbraune Flocken ab, die sich beim Rühren allmälig in das obige Salz umwandeln. Beim Trocknen färbt sich das rothe Salz grünlich-schwarz.

Urinilsäure löst sich beim Erwärmen in Salpetersäure von 1,30 bis 1,35 ohne Gasentwickelung. Beim Erkalten scheidet die Lösung kleine, schwach grünlich gefärbte, flache Krystallnadeln einer neuen Säure aus. — Erhitzt man die salpetersaure Lösung weiter, so treten rothe Dämpfe auf, und von der neuen Säure scheidet sich nichts aus. — In kaltem Vitriolöl löst sich die Urinilsäure nicht.

Weil die neben Urinilsäure gebildete *Oxalsäure* möglicherweise aus zunächst entstehender *Glycolsäure* herrühren konnte, so wurde

noch ein Versuch in der Weise angestellt, dass in die nicht zu heiss gehaltene Harnsäure, während der Wirkung von HNO_2, Stücke von Marmor eingetragen wurden, um die Wirkung der freien Salpetersäure zu binden. Man erhielt von 75 Grm. Harnsäure 30 Grm. Urinilsäure, 8 Grm. Oxalsäure und eine syrupförmige, saure Mutterlauge, die mit Kalkmilch gekocht wurde. Die stark gefärbte Lösung wurde mit $AgNO_3$ gefällt und ein weisser, flockiger Niederschlag erhalten, der etwas mehr Ag enthielt, als der Formel $C_2H_3AgO_3$ entspricht. Dies Salz zeigte die Löslichkeit in NH_3 und in verdünnter HNO_3 des glycolsauren Silbers, krystallisirte ebenso aus Wasser und zersetzte sich beim Erhitzen. Die aus dem Silbersalz abgeschiedene syrupförmige Säure verhielt sich auch wie *Glycolsäure*.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Harnsäure erfolgt also zunächst wohl nach der Gleichung:

$$2C_5H_4N_4O_3 + 3NHO_2 + N_2O_3 = C_8H_7N_7O_6 + C_2H_4O_3 + 3N + 3NO_2.$$

Da NO_2 mit H_2O in HNO_2 und HNO_3 zerfällt, so bewirkt die secundär entstehende Salpetersäure eine weitere Oxydation unter CO_2-Abscheidung und Bildung von Oxalsäure. Man hat also schliesslich:

$$3C_5H_4N_4O_3 + 3N_2O_3 + HNO_3 = C_8H_7N_7O_6 + 2C_2H_2O_4 + 3CO_2 + 12N + H_2O.$$

Die Menge der von mir erhaltenen Urinilsäure blieb jedoch stets unter der durch obige Gleichung ausgedrückten Quantität, was sich durch Bildung von Nebenproducten erklärt.

Eine neue galvanische Kette.

Von Werner Schmid.

Auf Veranlassung der Publicatin von Pincus habe ich versucht das Silber durch Quecksilber zu ersetzen, und durch Anwendung von Quecksilber, Quecksilberchlorid und amalgamirtes Zink eine sehr wirksame Kette zu erhalten.

Man übergiesst Quecksilber mit Chloridlösung, bringt in diese überschüssiges Chlorid, fügt etwas Salzsäure zu, taucht in das Quecksilber einen in eine Glasröhre eingeschlossenen Kupferdraht, in die Chloridlösung amalgamirtes Zink.

Ich bin eben damit beschäftigt, die electrische Kraft und die Constanz dieser Kette zu ermitteln, die beide sehr bedeutend scheinen.

Breslau, 15. December 1868.

Einige neue Derivate des Trichlormethylsulfonchlorids.

Von O. Loew.

Das Verhalten dieses Chlorids[1]) zu reducirenden Mitteln hat Kolbe bereits erwähnt, jedoch wurde das zunächst liegende Reductionsproduct noch nicht isolirt.

Ich unterwarf die Lösung des Chlorids in absolutem Alkohol der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs, neutralisirte nach vollendeter Reaction mit trocknem kohlensauren Natron, filtrirte vom unlöslichen Schwefel nnd Kochsalz ab und verdunstete.

So wnrde ein Natrinmsalz in glänzenden Blättchen erhalten, nnd dieses zeigte folgendes Verhalten: Chlor nnd Brom geben weisse unlösliche Niederschläge unter Bildung von Haloidsalz. Salpetersäure scheidet unter heftiger Reaction ein blaues Oel ab, das an der Luft unter Verlust von salpetriger Säure in einen weissen krystallinischen Körper übergeht. Wird das Salz mit verdünnter Salzsäure zersetzt und mit Aether geschüttelt, so wird beim Verdunsten des letztern eine allmälig strahlig krystallinisch erstarrende Säure erhalten, die gegen Br, Cl und Salpetersäure sich ebenso verhält wie das Natriumsalz. Dieselbe Säure wird aus dem Chlorid vermittelst Zinnchlorür erhalten. Sie zersetzt sich allmälig, besonders beim Erwärmen nnter Bildung von Chlorwasserstoff und Verbreitung eines stechenden Geruchs. Diese Säure ist, wie aus den weiteren Daten hervorgeht: *trichlormethylschweflige Säure.* — Die Ansichten über dieses Reductionsproduct waren getheilt:

I. $(CCl_2)SO_2$	II. $\left(C\begin{matrix}Cl_2\\H\end{matrix}\right)SO_2Cl$	III. $(CCl_3)SOOH$
Dichlormethylensulfon nach Kolbe.	Dichlormethylsulfonchlorid nach Gerhardt.	Trichlormethylschweflige Säure, isomer mit II.

Gerhardt's Ansicht wurde schon von Kolbe als nnhaltbar erklärt, indem er besonders auf die Löslichkeit in Wasser hinwies.

Die Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf Trichlormethylsulfonchlorid lässt sich durch folgende Gleichung interpretiren:

$$(CCl_3)SO_2Cl + H_2S = (CCl_3)SOOH + HCl + S.$$

Die Salze dieser Säure sind wie die Säure selbst mit der Tendenz behaftet, von selbst allmälig in einfachere Grnppen zn zerfallen, es tritt ein stechender Geruch auf und bilden sich Chlormetalle. Daher muss vor jeder Analyse das betreffende Salz frisch bereitet, sehr vorsichtig umkrystallisirt und rasch über Schwefelsäure getrocknet wer-

1) Folgendes ist eine sehr einfache Bereitungsweise desselben: 500 Grm. Salzsäure, 300 Grm. doppeltchromsaures Kalium in erbsengrossen Stücken, 200 Grm. Salpetersäure, 30 Grm. Kohlenbisulfid werden in einer lose verschlossenen, anfangs kühl gehaltenen, zu $^1/_4$ damit angefüllten Flasche 8 Tage stehen gelassen. Man fügt dann Wasser zur Lösung der Salze hinzu, filtrirt das unlösliche Chlorid ab und presst zwischen Fliesspapier.

den. 0,469 Na-Salz gab 0,146 Na-Sulfat = 11,33 Proc. Na. 0,236 Grm. gab 0,490 AgCl = 51,37 Proc. Cl. 0,511 Grm. gab 0,605 Ba-Sulfat = 16,24 Proc. S. Verlangt wird 11,14 Proc. Na, 51,95 Proc. Cl, 15,56 S.

Die freie Säure, wie auch ihre Salze, liefern, wie schon erwähnt, mit Chlor, Brom und Salpetersäure unlösliche Verbindungen. Dieselben haben eine ganz analoge Zusammensetzung.

$$\underset{\text{Trichlormethylschweflige Säure.}}{(CCl_3)SOOH} + Br_2 = \underset{\text{Trichlormethylsulfonbromid.}}{(CCl_3)SO_2Br\,^{1)}} + HBr$$

$$(CCl_3)SOOH + NO_3H = \underset{\text{Trichlormethylsulfonnitrid.}}{(CCl_3)SO_2(NO_2)} + H_2O$$

Das Bromid ist bei weitem weniger flüchtig als das Chlorid, besitzt einen viel schwächeren Geruch und eine leichtere Zersetzbarkeit durch verschiedene Agentien. Ammoniak wirkt unter Erwärmung und rascher Entwickelung von Stickstoff ein. 0,358 Grm. des durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigten Bromids gaben 0,313 Ba-Sulfat = 12,01 Proc. S. 0,492 Grm. gab 1,158 Grm. AgCl + AgBr, welches nach der Reduction 0,808 Grm. metallisches Silber lieferte. Daraus berechnet sich 30,77 Proc. Br und 40,22 Proc. Chlor. Verlangt wird: 12,19 Proc. S; 30,48 Proc. Br; 40,57 Proc. Cl.

Was das Trichlormethylsulfonnitrid betrifft, so bietet es dadurch einiges Interesse dar, dass es das erste Nitrid einer organischen Sulfonsäure ist; es bildet sich stets unter heftiger Reaction, und unter den Nebenproducten findet sich immer Schwefelsäure. Zuerst scheidet es sich in lockerer Verbindung mit salpetriger Säure als blaues Oel ab, das an der Luft in das weisse Nitrid sich verwandelt. Es schmilzt nicht in kochendem Wasser, verflüchtigt sich aber leicht mit den Dämpfen. Es besitzt einen unerträglichen erstickenden Geruch, der Augen nnd Nasenschleimhaut stark afficirt. Alkohol löst es und Wasser präcipitirt es daraus unverändert wieder. Aetzammoniak zersetzt es langsam, alkoholische Kalilösung rasch, wobei sich schwefligsaures Kalium bildet. Bei Behandlung mit Zink und Salzsäure wird es in Methylsulfhydrat und Ammoniak verwandelt.

0,5285 Grm. gab mit Soda und Salpeter 0,532 Ba-Sulfat und 0,973 AgCl, entsprechend 13,83 Proc. S und 46,12 Proc. Cl; verlangt wird 14,00 Proc. S und 46,61 Proc. Cl. Wird Trichlormethylsulfonchlorid mit Ammoniakflüssigkeit behandelt, so entsteht seltsamer Weise ebenfalls trichlormethylschweflige Säure. Das Chlorid löst sich langsam unter Erwärmung und Entwickelung von Stickstoff. Beim Verdunsten der Lösung werden grosse blättrige Krystalle erhalten. Dieselben werden mit etwas Wasser gewaschen, vorsichtig umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Mit Brom entsteht sofort

1) Dieses Bromid kann nach Art seiner Bildung ebenso gut geschrieben werden: $(CCl_3)SOOBr$, und bietet somit die Analogie zu $(CH_3)COOBr$, dem „essigsauren Brom" von Schützenberger. O. L.

das Bromid, mit Salpetersäure unter heftigem Zischen das oben erwähnte Nitrid. Durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure und Schütteln mit Aether wird trichlormethylschweflige Säure erhalten. Beim Erhitzen tritt unter andern ein chloroformartiger Geruch auf, Salmiak sublimirt und etwas Kohle hinterbleibt.

Beim Kochen mit Wasser zeigt es bald eine saure Reaction. 0,431 Grm. gab 0,911 Grm. $AgCl$ = 52,24 Proc. Cl. 0,668 Grm. gab 0,725 Pt-Salmiak = 6,80 Proc. N. 0,753 Grm. gab 0,894 Ba-Sulfat = 16,22 Proc. S. Verlangt wird 53,11 Proc. Cl; 6,98 Proc. N; 15,96 Proc. S. — Es ist daher trichlormethylschwefligsaures Ammonium und die Bildung lässt sich durch folgende Gleichung interpretiren:

$$3[(CCl_3)SO_2Cl] + 8H_3N = 3[(CCl_3)SOOH_4N] + 2N + 3H_4NCl$$

trichlormethylschwefligsaures Ammonium.

Die Einwirkung von Cyankalium auf Trichlormethylsulfonchlorid habe ich früher schon erwähnt und muss hier nur noch hinzufügen dass sich mittlerweile meine Vermuthung bestätigt hat, dass nämlich bei weniger heftiger Reaction sich auch trichlormethylschwefligsaures Kalium bildet; ich stellte daraus sowohl das obenerwähnte Bromid als auch das Nitrid dar.

City College in New-York, 1. Januar 1869.

Ueber die Synthese der Terephtalsäure.

Von Dr. A. C. Oudemans jr.

Durch die schönen Untersuchungen von Carius (Ann. Ch. Pharm. 148, 50 u. 99) ist erwiesen, dass aus Benzol unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln Benzoësäure und Phtalsäure entstehen können, und zwar durch Einführung von ein oder zwei Radicalen CO_2H an der Stelle von ein oder zwei Atomen H. Der Vorgang bei der Synthese von Benzoësäure ist nach Carius folgender: Die durch Oxydation von Benzol entstehende Ameisensäure und das noch überschüssige Benzol verlieren jedes für sich ein Atom H und die Reste CO_2H und C_6H_5 addiren sich zu einander:

$$C_6H_6 + CH_2O_2 + O = OH_2 + C_6H_5.CO_2H.$$

Was die Phtalsäure anbelangt, so kann man sie sich entweder nach folgender Reaction entstanden denken:

$$C_6H_6 + 2(CH_2O_2) + O_2 = 2(OH_2) + C_6H_5,(CO_2H)_2$$

oder auch als ein Derivat der Benzoësäure betrachten, durch folgende Reaction gebildet:

$$C_6H_5,CO_2H + CH_2O_2 + O = OH_2 + C_6H_4.(CO_2H)_2.$$

Carius hat jedenfalls die Richtigkeit der letzteren Auffassung durch

die dircete Bereitung von Phtalsäure aus Benzoësäure mittelst Braunstein und Schwefelsäure dargethan. In seiner Abhandlnng (S. 72) sagt er aber: „Ameisensäure und Phtalsäure sind aber hier die einzigen Producte der Reaction, abgesehen von der als Zerstörungsproduct auftretenden Kohlensäure."

Ich habe gefunden, dass dieses nicht der Fall ist, und dass sich (vielleicht unter nicht näher anzugebenden Umständen) auch *Terephtalsäure* bilden kann.

Auf folgende Weise bin ich zu der Entdeckung der Terephtalsäure als Derivat der Benzoësäure geführt worden.

Um mir eine Probe reiner Phtalsäure zu bereiten, folgte ich der von Carius (S. 72 seiner Abhandlung) gegebenen Vorschrift. Zufällig zerbrach der Kolben, worin das Gemisch erwärmt wurde, bevor noch die Operation beendet war. Ich rettete noch zeitig genug die Flüssigkeit und die noch übrig gebliebene Benzoësäure. Um diese von Braunstein zu trennen und weiter zu reinigen, wusch ich das ungelöst Gebliebene mit Wasser aus, kochte es nachher mit Kalk und viel Wasser, filtrirte und engte die Flüssigkeit ein.

Dabei schied sich allmälig ein sehr schwer lösliches Kalksalz in sehr voluminösen Krusten ab, das mich sogleich vermuthen liess, ich möchte es mit einer fremden Substanz zu thun haben. Unglücklicherweise hatte ich das Gemenge von Kalk und Braunstein, das ohne Zweifel noch viel terephtalsauren Kalk enthalten haben muss, schon weggeworfen, und sah ich mich auf eine sehr geringe Menge Material beschränkt, um die Natur der mir unbekannten Substanz zu erforschen.

Bald bemerkte ich, dass die aus dem schwerlöslichen Kalksalz abgeschiedene Säure ausser Benzoësäure noch eine in kochendem Wasser kaum lösliche Substanz enthielt; und es war dadurch der Weg angewiesen, sie rein abzuscheiden. Durch behutsames Arbeiten konnte ich bald etwa $^1/_2$ Grm. einer weissen pulverigen Substanz isoliren, welche sich nach folgenden Merkmalen als Terephtalsäure erwies.

Die Substanz war eine Säure, in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether fast unlöslich, in Alkalien sehr leicht löslich. Aus einer sehr verdünnten warmen Lösung in Ammoniak durch Salzsäure niedergeschlagen, trocknete sie auf dem Filter zu einer seideglänzenden papierartigen Masse ein. Sie sublimirte bei ziemlich hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen. Eine Analyse der gereinigten Säure gab folgendes Ergebniss: 0,2275 Grm. der Säure (auf 110° C. getrocknet) gab 0,4825 Grm. CO_2 und 0,0804 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_8	57,8	57,8
H_6	3,6	3,9
O_4	38,6	—

Ein Theil der Substanz wurde mit Phosphorsuperchlorid zerrieben und digerirt. Dabei entstand allmälig eine flüssige Masse, woraus sich nach Verdunstung des gebildeten Phosphoroxychlorids eine feste Substanz (Chlorterephtalyl) abschied, die hie und da deutlich eine kry-

stallinische Structur zeigte und einen stechenden Geruch hatte, der entfernt an den des Benzoylchlorids erinnerte. Durch Zufügung von absolutem Alkohol und Digestion, Filtriren und langsames Abdampfen bekam ich einen festen Rückstand (Terephtalsäure-Aether), der einen Geruch wie den des Nitrobenzoësäure-Aethers besass, und in geringer Menge aus alkoholischer Lösung auf einem Uhrglase verdampft, eine den Eisblumen nicht unähnliche prächtige Krystallisation gab. Diese Substanz schmolz, wenn sie rein war, bei einer Temperatur über 100° und schien unzersetzt zu sublimiren.

Alle Eigenschaften der Substanz kommen also mit denen der Terephtalsäure überein. Ich glaube sie für damit identisch halten zu können, bin indessen damit beschäftigt hierüber weiter zu experimentiren.

Delft, 23. December 1868.

Nachschrift. Ich habe die in meiner obigen Notiz angekündigte Bildung von Terephtalsäure aus Benzoësäure unter dem Einflusse von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure durch neue Experimente bestätigt und als eine constant stattfindende Erscheinung kennen gelernt.

Um die Identität der von mir erhaltenen Säure mit Terephtalsäure ganz sicher darzuthun, habe ich vorzüglich noch die physischen Charactere des Methyl- und Aethyläthers studirt.

1. Ein grösserer Theil der gefundenen weissen pulverigen Säure wurde durch Erhitzen mit der 2½ fachen Menge PCl_5 in die Chlorverbindung des Säureradicals umgewandelt, und daraus, nach möglichst vollständiger Entfernung des gebildeten PCl_3O, durch Behandeln mit Methylalkohol der correspondirende Methyläther bereitet.

Die in Weingeist schwerlösliche Substanz zeigte sich nach dem Umkrystallisiren als ein Haufwerk von flachen, sehr glänzenden weissen Nadeln, die bei 140° C. schmolzen und unzersetzt sublimirten.

Die Analyse dieser Substanz gab folgende Resultate: 0,2176 Grm. gaben 0,1125 Grm. H_2O und 0,4936 Grm. CO_2.

	gefunden	Formel $C_6H_4(CH_3)_2O_4$
C	61,9	61,9
H	5,1	5,2

2. Ein anderer kleinerer Theil der erhaltenen Substanz wurde, der oben beschriebenen Methode analog, in Aethyläther umgewandelt. Dieser erwies sich als ein in Weingeist sehr löslicher Körper, der gerade bei 44° C. schmolz.[1]) Die Menge, welche mir von dieser Verbindung zu Gebote stand, war zu gering um eine Analyse davon auszuführen.

---

1) Irrthümlich gab ich in meiner vorigen Notiz den Schmelzpunct des von mir bereiteten Aethyläthers als über 100° liegend an. Die Beobachtung betraf den Methyläther, welchen ich durch ein Versehen mit dem Aethyläther verwechselt hatte.

Man sieht aus obigen Ergebnissen, dass die gefundene Säure wirklich Terephtalsänre war. Die vollkommene Uebereinstimmnng der von mir (mit einem genauen Thermometer) bestimmten Schmelzpnncte mit den von Schwanert (Ann. Ch. Pharm. 133, 268) angegebenen lassen darüber keinen Zweifel übrig.

Die Ausbeute an nach dieser Methode bereiteter Terephtalsänre ist gering; als ich 30—50 Grm. Benzoësäure nach dem von Carius angegebenen Verfahren mit Braunstein und Schwefelsäure behandelte, bekam ich nach viertägiger Einwirkung nur 0,7 bis 1,0 Grm. Terephtalsänre; das Prodnct war jedoch sehr rein, wie aus der früher von mir mitgetheilten Analyse erhellt; und jedenfalls wird die grösste Menge der angewandten Benzoësäure nach der Trennnng von Terephtalsäure[1]) wiedergewonnen und kann zu einer folgenden Operation dienen.

Ich will hier noch auf ein Verhalten des Terephtalsäure-Aethyläthers aufmerksam machen, das mir für diese Verbindung sehr characteristisch zu sein scheint, und daher vielleicht zur Erkennung von kleinen Mengen Terephtalsäure dienen kann.

Wenn man eine kleine Menge des Aethers auf einem Uhrglase schmilzt oder die concentrirte alkoholische Lösung desselben anf irgend einer flachen Glasplatte unter Anwendung von Wärme verdampft und nachher die geschmolzene Masse durch Schwenken über das Glas oder die Platte ansbreitet, so erstarrt die Flüssigkeit nicht sogleich nach dem Erkalten (Schwanert giebt a. a. O. an, dass der Aether erst bei 29° C. wieder erstarre), sondern beharrt einige Zeit, nach meiner Erfahrung bisweilen einige Minuten, in einem Zustande von Ueberschmelzung. Allmälig bilden sich an verschiedenen Stellen kleine Krystallpünctchen, die die Centra für nach aussen sich verbreitende Krystallnadeln bilden. Endlich hat sich über das Glas ein schöner ziemlich fest haftender krystallinischer Ueberzug gebildet, der mit den Eisblumen anf den Fensterscheiben einige Aehnlichkeit hat. — Ich habe mich überzeugt, dass man Mengen von wenigen Milligrm. Terephtalsäure mit einem Körnchen Phosphorsuperchlorid auf einem Uhrglase leicht in Chlorterephtalyl und später nach Verdunstung von Phosphoroxychlorid mit Alkohol in den Aethyläther umwandeln, und daran recht deutlich die erwähnte Krystallisationserscheinung beobachten kann.

Delft, 27. Januar 1869.

---

1) Ich filtrire das Gemisch, nach Verdünnen mit Wasser, ab; ziehe den ausgespülten Rückstand mit verdünntem Ammoniak aus; präcipitire daraus die Benzoësäure und Terephtalsäure; und trenne beide durch Ausziehen mit heissem Wasser, das nur sehr wenig Terephtalsäure löst.

Untersuchungen über die Allylgruppe.

Von Bernhard Tollens und Arthur Henninger.

I. *Ueber die Darstellung des Allylalkohols.* Von Bernhard Tollens und Arthur Henninger. — Vor einiger Zeit berichtete der Eine von uns in Gemeinschaft mit Robert Weber (d. Zeitschr. N. F. 4, 441) über ein Nebenproduct, welches er in Gemeinschaft mit Th. Kempf (d. Zeitschr. N. F. 2, 518) bei der Darstellung von Ameisensäure, nach Lorins' Verfahren, erhalten hatte. Es bestand diese Flüssigkeit hauptsächlich aus Ameisensäure-Allyläther.

Es ist uns gelungen, beim Verfolgen dieser Untersuchung eine einfache und sichere Methode zur Darstellung grosser Mengen des bisher nur auf sehr umständlichem Wege zu erhaltenden Allylalkohols aufzufinden.

Beim Erhitzen eines Gemenges von 4 Thl. Glycerin mit 1 Thl. Oxalsäure entweicht in niederer Temperatur Kohlensäure, mit dem Steigen des in die Flüssigkeit eingesenkten Thermometers lässt die Gasentwickelung nach, um bei 190° wieder zu beginnen, es destillirt dann Allylalkohol, mit Ameisensäure-Allyläther, Acroleïn u. s. w. über.

Man reinigt den Alkohol durch Rectification und Behandlung mit Kalihydrat, welches den Ameisensäure-Allyläther zerlegt und das Acroleïn verharzt.

Man destillirt und trocknet mit kohlensaurem Kali, die letzten Spuren Wasser werden durch wasserfreien Baryt entzogen.

Der Allylalkohol siedet bei 91° C. und erstarrt bei —50° C. Die Analyse ergab C 61,76 Proc., H 10,42 Proc. (90—91°), C 61,37 Proc., H 10,12 Proc. (91—92°) statt C 62,07 Proc., H 10,04 Proc. für die Formel C^3H^6O.

Der Allylalkohol bildet sich aus Glycerin und der aus Oxalsäure entstehenden Ameisensäure[1]) durch zwei auf einander folgende Reactionen, es bildet sich einfach ameisensaures Glycerin (Monoformin), und dieses zersetzt sich in Wasser, Kohlensäure und Allylalkohol

$$\underbrace{C^3H^5\begin{cases}OH\\OH\\OCOH\end{cases}}_{\text{Monoformin}} = H^2O + CO^2 + \underbrace{C^3H^5OH}_{\text{Allylalkohol}}$$

Das Monoformin haben wir durch Schütteln des auf 190° erhitzten Gemenges von Glycerin und Oxalsäure mit Aether erhalten.

Beim Destilliren des Aethers bleibt eine in Wasser lösliche Flüssigkeit, welche beim Destilliren unter atmosphärischem Druck sich bei circa 200° in Kohlensäure und Allylalkohol zersetzt, beim Destilliren im Vacuum jedoch ein constant bei 165°[2]) unter 10 Mm. Druck sie-

1) Wie wir uns überzeugt haben, bilden sich ebenfalls reichliche Mengen Allylalkohol bei Anwendung vorher bereiteter Ameisensäure.

2) Glycerin ging unter denselben Bedingungen bei 170—180° über.

dendes Liquidum giebt, welches annähernd die Zusammensetzung des Monoformins besitzt. Es reagirt neutral, zersetzt sich mit Wasser unter Freiwerden von Ameisensäure, und zerfällt beim Destilliren in Allylalkohol und Kohlensäure.

Das bei der Darstellung des Allylalkohols entweichende Gas besteht aus 94 – 95 Proc. Kohlensänre und 5—6 Proc. Kohlenoxyd.

Aus Allylalkohol haben wir durch Behandlung mit Jod und amorphem Phosphor nach früher angegebenem Verhältniss mit Leichtigkeit Allyljodür erhalten (diese Zeitschr. N. F. 4, 441), und aus diesem Jodür Propylengas. Zu diesem Zwecke haben wir das Jodür mit Zink und Salzsänre in alkoholischer Lösnng zersetzt, wir ziehen diese Methode der auf der Anwendung von Quecksilber und concentrirter Salzsäure beruhenden vor.

Der Allylalkohol verbindet sich mit Chlor, es entstehen zwei Producte, welche vom Dichlorhydrin verschieden sind, und mit deren Studium wir beschäftigt sind.

Der Allylalkohol ist ein bequemes Material zur Herstellung und Untersuchung der Acrylsäure, der Sulfallylate, vielleicht des Allylens u. s. w. Wir werden suchen einige der hieran sich knüpfenden Fragen zu lösen.

Wir haben noch über einige Versuche zu berichten, unternommen zum Zweck, die bei der Bildung des Allylalkohols stattfindenden Reactionen zu verallgemeinern.

Die einatomigen Alkohole scheinen sich nicht auf ähnliche Weise zu zersetzen. Amylalkohol und Phenol bleiben bei 280° unzersetzt, es scheidet sich kein OH ab und bildet sich nicht Diamyl oder Diphenyl.

Der Mannit wird jedoch bei 270° reducirt, es destillirt ein bei 250—270° siedendes Oel vom Geruch der Parasorbinsäure, jedoch anderer Zusammensetzung, über. Wir werden den Erythrit der Einwirkung der Ameisensäure unterwerfen, die voraussichtlich niedriger siedenden Producte werden eine leichtere Trennung gestatten.

II. *Ueber Allylbromür und Senföl.* Von Bernhard Tollens. — Man erhält das von Cahours und Hofmann (Ann. Ch. Pharm. 102, 285) schon dargestellte, jedoch nicht genauer untersuchte Allylbromür aus Allylalkohol mittelst Bromphosphor. Es ist eine farblose Flüssigkeit, von 1,4507 spec. Gewicht bei 0°, siedend bei 70° unter 753,3 Mm. Druck, und der Zusammensetzung C^3H^5Br.

C 29,21 Proc., H 4,27 Proc.
C 29,61 „ H 4,16 „ statt C 29,75 Proc., H 4,13 Proc.

Es ist sehr verschieden von dem gleich zusammengesetzten Brompropylen, welches nach Reynolds (Ann. Ch. Pharm. 77, 114) bei 62°, nach unveröffentlichten Versuchen von Vogt bei 54° siedet.

Das Allylbromür bildet mit dem von Oppenheim (diese Zeitschr. N. F. 2, 338) erhaltenen Allylchlorür, sowie dem Allyljodür, eine Reihe, in welcher sich dieselben Differenzen der Siedepunete finden, wie bei den entsprechenden Aethylderivaten

	Chlorür		Bromür		Jodür
Allyl	44,5°	—25,5°—	70°	— 31°—	101°
	32,5°		30°		29°
Aethyl	12°	— 28° —	40°	—32°—	72°

Das Allylbromür setzt sich im Gegensatz zum Brompropylen mit Leichtigkeit mit Kalium und Silbersalzen um, mit Schwefelkalium bildet sich bei 140° siedendes Allylsulfür (Knoblauchöl), mit Sulfocyankalium Senföl[1]), wie Dusart schon gefunden (Ann. chim. phys. [3] 45, 339). Senföl entsteht gleichfalls beim Destilliren von allylschwefelsaurem Kali mit Sulfocyankalium, es ist dies dieselbe Reaction, welche in der Aethylreihe nicht die Senföle, sondern die diesen isomeren Sulfocyanverbindungen liefert. Die auf verschiedene Weise dargestellten Senföle sind identisch mit dem aus Samen dargestellten. Diese Methode wird mit Vortheil zur Fabrikation desselben verwandt.

Würtz's Laboratorium in Paris.

Zur Geschichte der Methylenverbindungen.

Von A. Butlerow.

Die Angabe des Herrn A. W. Hofmann (Berl. Ber. 1868 S. 201 u. diese Zeitschr. N. F. 4, 726), dass er die Dampfdichte von Dioxymethylen (auf Wasserstoff bezogen) = 15 gefunden habe, veranlasste mich, die von mir früher gemachte Bestimmung zu wiederholen. Es ergab sich hierbei, dass die Beobachtung Hofmann's vollkommen richtig ist und dass meine vor nahe zehn Jahren gemachte Angabe auf einem Irrthume beruht. Den Grund dieses Irrthums vermag ich jetzt nicht mit Sicherheit anzugeben, glaube jedoch, dass derselbe in einem Versehen liegt, indem die je 2 Cc. betragenden Theilungsstriche auf der angewandten Eprouvette als je 1 Cc. entsprechend angesehen wurden.

Unter der Voraussetzung, dass der geringe Druck, unter welchem Hofmann seinen Versuch ausführte, möglicherweise ein Zerfallen des Molecüls herbeigeführt haben könnte, suchte ich die Bestimmung nach der älteren Gay-Lussac'schen Methode bei möglichst niedriger Temperatur und unter fast vollem Atmosphärendruck auszuführen. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

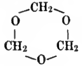
Menge der Substanz	=	0,0755 Grm.
Beobachtetes Volumen	=	94,5 Cc.
Temperatur	=	156°
Höhe der Quecksilbersäule im Apparat	=	48,5 Mm.
Barometerhöhe bei 13,3	=	747,5 Mm.

1) Senföl erstarrt nicht bei 62°, es wird jedoch trübe und dickflüssig.

Es ergiebt sich hieraus:

	Gefunden.		Berechnet für die Molecularformel CH_2O.	
	Auf Wasserstoff ber.	Auf Luft ber.	Auf Wasserstoff ber.	Auf Luft ber.
Dampfdichte	15,26	1,06	15,0	1,05

Demnach stellt die von mir unrichtig *Di*oxymethylen benannte Substanz, sobald dieselbe in Dampfform übergeht, den wahren Methylaldehyd oder (was dasselbe ist, weil hier keine Isomerie denkbar) das wahre Methylenoxyd dar. Im starren Zustande kommt wohl derselben eine höhere Moleculargrösse zu, und es ist möglich, dass der starre Körper, wie aus einigen in Hofmann's Laboratorium in Berlin gemachten und während meines Aufenthalts in Berlin im Sommer 1868 mir mündlich mitgetheilten Erfahrungen hervorzugehen scheint, *Trioxymethylen* $C_3H_6O_3$ ist. Was die chemische Structur eines solchen oder auch noch mehr condensirten Moleculs $(CH_2O)_n$ anbetrifft, so scheint mir die Annahme nicht unwahrscheinlich, dass dieses Molecül, wie überhaupt alle diejenigen Molecüle von Polymeren der Aldehyde, welche nicht kleiner als ein verdreifachtes Aldehydmolecül sind, eine geschlossene, durch Sauerstoffatome vermittelte Bindungsart vorstellen. z. B.


oder allgemein $\left(\begin{matrix}C_nH_{2n}\\C_nH_{2n}\end{matrix}\right\} O\Big)_m O_m$

Es unterlag keinem Zweifel, dass die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Jodoform, wie dieses schon Kekulé und A. W. Hofmann voraussagten, eine gute Methode zur Darstellung von Jodmethylen abgeben kann. Nach vielen Versuchen in dieser Richtung fand ich, dass hier zum Erlangen einer guten Ausbeute die Beobachtung gewisser Massregeln nothwendig ist. Jodwasserstoffsäure, wässerige, bei 0° gesättigte, muss im Ueberschusse angewandt werden, und zwar in einer Quantität, welche genügt, um mit dem Jodoform einen nicht sehr dickflüssigen Brei zu bilden. Das Erhitzen (in zugeschmolzenen Röhren) auf eine beständige Temperatur von 150° muss zur vollständigen Umwandlung etwa 24 Stunden fortdauern. Bei einer niedrigeren Temperatur geht die Reaction nur sehr langsam und schwierig vor sich, bei einer höheren vermindert sich die Ausbeute, indem schwarze kohlige Producte entstehen. Bei dem Befolgen der angegebenen Vorsichtsmassregeln erhält man gegen 90 Proc. der theoretischen (der Gleichung $CHJ_3 + HJ = CH_2J_2 + J_2$ entsprechenden) Menge Jodmethylen, während beim Erhitzen von Jodoform für sich auf 150° etwas weniger als 1 Mol. Jodmethylen aus 2 Mol. Jodoform gebildet wird.

Da die schon früher von mir befolgte Darstellungsweise von Oxymethylen (vorsichtiges Erhitzen von CH_2J_2 mit äquivalenter Menge

$C_2Ag_2O_4$ unter einer Schicht von bei 130—150° siedendem Steinöl) bei den sorgfältigst ausgeführten Operationen nicht mehr als ungefähr $^1/_4$ der theoretischen Menge liefert, so machte ich einige Versuche um eine bessere Methode zu finden, aber vergebens. Mit weinsteinsaurem Silber oder mit Quecksilberoxyd, wie auch mit oxalsaurem Oxydquecksilber geht die Reaction nur schwierig und unvollständig von statten und es entstehen, wie auch mit kohlensaurem Silber, nur Spuren von Oxymethylen. Mit ameisensaurem Silber scheint ameisensaures Methylen gebildet zu werden. — Da die geringe Ausbeute bei der älteren Darstellungsmethode einer weiter gehenden Oxydation zugeschrieben werden muss, worauf auch der Umstand hinweist, dass hierbei mehr Kohlensäure als Kohlenoxyd gebildet wird und zugleich stets etwas Wasser auftritt, so versuchte ich, aber auch ohne Erfolg, der Oxydation durch Zusatz von Zinkstaub vorzubeugen.

Kasan, den 3/15 Januar 1869.

Ueber eine neue Sulfinverbindung.

Von Dr. L. Glutz.

Wird zu frisch bereitetem Jodphosphor eine heisse wässerige Lösung von Schwefelcyanäthylen zugesetzt, so erfolgt eine intensive, schnell verlaufende Umsetzung der gemischten Substanzen. In 10—20 Minuten ist aller Jodphosphor verschwunden und aus der schwach gelblich gefärbten concentrirten Lösung krystallisirt die neue Verbindung beim Erkalten in prachtvollen diamantglänzenden Nadeln heraus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser habe ich die Substanz in 1—2 Zoll langen dicken Prismen völlig rein bekommen.

Die Analyse aller ihrer Bestandtheile führt zu der empirischen Formel: $C_3H_6NS_2J$. Meine Ansicht über den Verlauf des chemischen Processes mag folgende rationelle Gleichung ausdrücken:

$$(C_2H_4SCN)'SCN + 2HJ + 2H_2O = CO_2 + NH_4J + \left.\begin{matrix}(C_2H_4SCN)' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}^{IV} SJ.$$

Die letzten Krystallisationen der Mutterlauge bestehen zum grössten Theil aus Jodammonium und beim Bildungsprocess wird, wie ich mich durch einen speciellen Versuch überzeugt habe, Kohlensäure frei.

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und aus diesen Lösungen durch ihre ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit wiederzugewinnen. Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol lösen dieselbe nur spurenweise. Characteristisch ist das Verhalten zu concentrirtem Ammoniak. Einige Krystalle damit zusammengebracht lösen sich leicht auf und zugleich beginnen lange glänzende Nadeln wieder herauszukrystallisiren.

Ueber die Natur des neuen Körpers und seines chemischen Verhaltens werde ich später ausführlicher berichten.

Ich beabsichtige zugleich andere Rhodanverbindungen einer gleichen Behandlung zu unterwerfen.

Laboratorium des Herrn Professor Kolbe.
Leipzig, den 26. Januar 1869.

Ueber Monobromparatoluidin.

Von H. Hübner und O. Wallach.

II. Wir haben in einer vorläufigen Mittheilung diese Zeitschrift 5, 22 angeführt, dass es uns nicht gelungen wäre das Brom aus dem Monobromparatoluidin herauszunehmen, jetzt können wir diese Angabe dahin erweitern, dass die Entfernung des Broms allerdings möglich ist bei wochenlanger Behandlung des Bromparatoluidins mit Natriumamalgam in sehr gelinder Wärme. In der nächsten Zeit werden wir über das entstehende Toluidin genau berichten, gleichzeitig sei erwähnt, dass es uns gelungen ist aus dem Bromtoluolsulfochlorid ein Metatoluolsulfhydrat darzustellen.

Göttingen, Januar 1869.

Notiz über eine Verbindung von Phenol mit Kohlensäure. Von Prof. Dr. L. Barth. — Bringt man Phenol auf poröse Körper getropft in eine Natterer'sche Flasche und füllt dieselbe zur Hälfte mit flüssiger Kohlensäure, so ist der Phenol nach mehrtägigem Stehen in eine krystallisirte Substanz verwandelt, welche im Ansehen die grösste Aehnlichkeit mit den würfelförmigen Aggregaten von Steinsalz hat. Die Krystallform lässt sich wegen der leichten Zersetzbarkeit der Substanz nicht genauer bestimmen. Verf. hält den Körper für eine sehr lose Verbindung von Phenol mit Kohlensäure; verschiedene Bestimmungen der letzteren gaben nicht genau übereinstimmende Zahlen, am häufigsten wurden 5—5,5 Proc. gefunden; die Formel ($8C_6H_6O + CO_2$) verlangt 5,4 Proc. Die Krystalle halten sich nur in der Kälte, zersetzen sich langsam beim Stehen an der Luft, schmelzen bei 27° unter Zersetzung. Werden sie angehaucht, so zersetzen sie sich, indem sie sich mit einem feinen Schaum bedecken.

(Ann. Ch. Pharm. 148, 49.)

Notiz über das Vorkommen von Kreatinin in gefaulten Molken. Von A. Commaille. — Filtrirte Molken wurden ein Jahr lang in einem nur mit Papier verschlossenen Gefäss sich selbst überlassen. Es trat Gährung und darauf Fäulniss ein. Die braun gefärbte Flüssigkeit wurde darauf filtrirt, im Wasserbade verdunstet und der Rückstand in 85 gräd. Alkohol aufgenommen. Diese Lösung wurde wieder verdunstet, der Rückstand mit 90 gräd. Alkohol ausgezogen und das Gelöste abermals durch Verdunsten und Behandeln mit 95 gräd. Alkohol in zwei Theile getheilt. Der ungelöste Theil gab, mit Wasser behandelt, reichliche Krystalle, die viel Mineralsubstanzen enthielten und eine weisse Asche beim Glühen hinterliessen. Ihre

Lösung gab mit salpetersaurem Silber einen voluminösen, käsigen Niederschlag, der an siedendes Wasser eine kleine Menge langer Nadeln abgab, die vielleicht salpetersaures Kreatinin sind. Der von 95 grädigem Alkohol gelöste Theil lieferte bei vorsichtigem Verdunsten der Lösung eine Menge von Krystallen, die, unter dem Mikroskop betrachtet, aus vierseitigen Tafeln bestanden und die bei näherer Untersuchung sich als unreines Kreatinin erwiesen. Dieses Kreatinin ist augenscheinlich durch die Fäulniss aus dem in der Milch enthaltenen Kreatin entstanden. Auch der Harn enthält bekanntlich nach längerem Stehen kein Kreatin mehr, sondern nur noch Kreatinin. Der Verf. nimmt an, dass in den frischen thierischen Substanzen nur Kreatin enthalten sei und dass, wenn man in Fleischbrühe oder frischem Harn Kreatinin auffindet, dieses schon den Beginn einer Veränderung der Flüssigkeiten anzeigt. (Compt. rend. 67, 958.)

Ueber die kohlige Substanz der Meteoriten. Von Berthelot. — Der Verf. hat die kohlige Substanz des Meteoriten von Orgueil mit Jodwasserstoffsäure behandelt und so daraus Sumpfgaskohlenwasserstoffe, sowohl gasförmige wie flüssige, erhalten, deren Trennung und nähere Untersuchung aber aus Mangel an hinreichendem Material unmöglich war.
(Compt. rend. 67, 849.)

Ueber die Atractylsäure. Von Lefranc. — In der Wurzel von Atractylis gummifera ist neben anderen Verbindungen, wie Inulin, linksdrehenden Zuckerarten, einem complicirt zusammengesetzten Balsam und Asparagin (im Mai) ein sauer reagirendes Kalisalz enthalten, dessen Säure die Elemente der Schwefelsäure, in Verbindung mit einer organischen, zur Gruppe der Zuckerarten gehörenden Substanz enthält. Zur Darstellung desselben wird die trockne, grob gepulverte Wurzel mit siedendem Wasser ausgezogen, die Lösung verdunstet und der Extract in 85 proc. Alkohol aufgenommen. Beim Verdunsten dieser Lösung krystallisirt das atractylsaure Kali heraus und kann durch Umkrystallisiren aus 56 gräd. Alkohol leicht gereinigt werden. In der trocknen Wurzel sind ungefähr 0,5 Proc., in der frischen 0,1 Proc. dieses Salzes enthalten. Dasselbe krystallisirt in kurzen und sehr zarten prismatischen Nadeln, die farblos und geruchlos, von bitterem Geschmack, in Wasser und verdünntem Alkohol löslich sind, das Licht doppelt brechen und die Polarisationsebene nach links ($[\alpha] = -5{,}77°$) ablenken. Die verdünnte Lösung wird durch Chlorbaryum nicht gefällt, aus der concentrirten fällt atractylsaurer Baryt. Wird die wässerige Lösung aber mit Salzsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt, so bildet sich Schwefelsäure und gleichzeitig tritt Valeriansäure und ein die Fehling'sche Lösung reducirender Zucker auf. Bei fortgesetztem Kochen scheidet sich ein in der Wärme flüssiges, in der Kälte festes Harz aus. – Um die freie Säure zu erhalten, wird durch Fällen des Kalisalzes mit basisch-essigsaurem Blei das basisch-atractylsaure Blei dargestellt und dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Sie ist sehr löslich in Wasser und lässt sich nur in conc. Lösung darstellen. Diese ist farb- und geruchlos, von sehr saurem, zusammenziehendem bitterem und zuckerartigem Geschmack, sie röthet Lackmuspapier und wird durch Chlorbaryum nicht gefällt. Beim Erhitzen spaltet sie sich und liefert Schwefelsäure, Valeriansäure, einen Zucker und ein Harz. Die Atractylsäure ist dreibasisch. Die Analysen des Silber-, Kali- und Barytsalzes ergaben für die wasserfreie Säure die Formel $S_4O_{12}C_{60}H_{52}O_{20}$ ($C = 6$, $O = 8$ u. s. w.). Das natürliche Kalisalz hat die Formel $2(KO)HOS_4O_{12},C_{60}H_{52}O_{20}$.
(Compt. rend. 67, 954.)

Ueber die latente Verflüchtigungs-Wärme des Salmiaks. Von C. Marignac. – Um einen neuen Anhaltspunct zur Entscheidung der Frage zu gewinnen, ob der Salmiak bei seiner Verflüchtigung in Salzsäure und Ammoniak zerfällt, hat der Verf. die bei der Verflüchtigung desselben latent

werdende Wärme bestimmt. Besteht die Verflüchtigung in einer einfachen Aenderung des Aggregatzustandes, so kann dabei nur eine ähnliche Quantität Wärme absorbirt werden, wie bei derselben physikalischen Umwandlung anderer Verbindungen; findet dagegen eine mehr oder weniger vollständige chemische Zersetznng statt, so muss eine viel beträchtlichere Quantität von Wärme verbrancht werden und es kann diese nur wenig verschieden von derjenigen sein, die bei der chemischen Vereinigung von Ammoniak und Salzsäure frei wird.

Die gewöhnliche Methode zur Bestimmung der latenten Wärme von Dämpfen lässt sich beim Salmiak nicht anwenden, weil es unmöglich ist, den Dampf aus dem Gefäss, in welchem er sich bildet, in einen als Calorimeter dienenden Recipienten überzufüllen, denn im Augenblick, wo die Berührung des Dampfes mit den auf 350° erhitzten Gefässwänden aufhört, condensirt er sich und verstopft die Röhren. Der Verf. hat das Problem umgekehrt und die zur Verflüchtigung des Salzes an freier Luft verbrauchte Wärmemenge dadurch gemessen, dass er sie mit derjenigen verglich, die zur Verflüchtigung von Wasser unter denselben Umständen erforderlich war. Es diente dazu ein massiver gusseiserner Cylinder, der symmetrisch um die Achse herum mit 3 Aushöhlungen versehen war, von denen die eine zur Aufnahme eines Luftthermometers, die andern beiden zur Aufnahme der zu verflüchtigenden Substanz bestimmt waren. Der Cylinder wurde zum Rothglühen erhitzt und dann in einen Behälter gesetzt, dessen Wände die Wärme so wenig wie möglich leiteten, nur die obere Fläche blieb frei mit der Luft in Berührung. Die zur Verflüchtigung bestimmte Substanz wurde in kleinen Röhren aus Glas oder Silber in die Höhlungen des Cylinders gebracht, sobald dieser eine bestimmte Temperatur, z. B. 500°, angenommen hatte nnd wieder herausgezogen, wenn das Thermometer 420° zeigte. Der Gewichtverlust zeigt die Menge der verflüchtigten Substanz an. Andererseits wurde der Verlauf des Erkaltens des Apparates durch zahlreiche Versuche studirt, bei denen bald gar keine Substanz, bald Wasser oder andere flüchtige Substanzen angewandt wurden. Auf diese Weise liess sich freilich nicht genau, aber doch approximativ die in jedem einzelnen Falle verbrauchte Wärme bestimmen. Für den Salmiak ergab sich so die latente Wärme für 1 Grm. = 706 Wärmeeinheiten. Der wirkliche Werth liegt mit grosser Wahrscheinlichkeit zwischen den Grenzen 617 und 818. Die Grösse dieser Zahl, verglichen mit der bekannten latenten Wärme anderer Verbindungen und die Uebereinstimmung derselben mit der Verbindungswärme von Ammoniak- und Salzsäuregas (743,5 Einheiten bei gewöhnlicher Temperatur nach Favre und Silbermann, 715 bei 350°) machen es ausserordentlich wahrscheinlich, dass der Salmiak bei der Verflüchtigung grösstentheils zerlegt wird.

Um sicher zu sein, dass die Höhe der gefundenen Zahl nicht der Unvollkommenheit der angewandten Methode zuzuschreiben ist, hat der Verf. auf dieselbe Weise die latente Wärme bei der Verflüchtigung anderer Körper approximativ bestimmt und folgende Resultate erhalten:

Quecksilber: 103—106. Diese Zahl muss als ein Maximum angesehen werden, da ein ansehnlicher Theil des Dampfes sich an der Oberfläche der Röhren selbst condensirte und als Tropfen in's Innere fiel.

Quecksilberchlorür 72—131 je nach dem, ob man die Menge des im Innern der Röhren verflüchtigten, aber an ihrer Oberfläche wieder condensirten Salzes in Rechnung zieht oder nicht. Diese Schwierigkeit tritt beim Salmiak nicht auf, da die leichten, fein zertheilten Dämpfe desselben leicht durch die Bewegung der Luft mit fortgerissen werden.

Quecksilberchlorid 28—45. Diese Zahlen umfassen zugleich die latente Schmelz- und Verflüchtigungswärme.

Schwefelsäure-Monohydrat 297—342. Die Höhe dieser Zahlen scheint die von Wanklyn und Robinson angenommene Dissociation dieser Säure zu bestätigen. Die Zahlen stimmen genau mit der Verbindungswärme von Schwefelsäureanhydrid nnd Wasser überein. (Compt. rend. 67, 877.)

Ueber eine neue Methode zur Bildung von Doppelsalzen der Weinsäure. Von G. Fleury. — Wenn man in einer mit kaustischem Natron übersättigten Weinsäurelösung salpetersaures Wismuth durch Umschütteln auflöst, so erhält man eine Flüssigkeit, welche, stark mit Wasser verdünnt, durch Kalk-, Baryt-, Magnesiasalze u. s. w. entweder sofort oder nach kurzer Zeit gefällt wird. Auf dieselbe Weise lassen sich Doppelsalze mit Eisenoxyd, Chromoxyd und Thonerde bereiten, aber dabei wendet man vortheilhafter eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung an. Die Niederschläge, welche man auf diese Weise erhält, sind gewöhnlich flockig, zuweilen sofort krystallinisch, häufiger aber verwandeln sie sich in der alkalischen oder sauren Mutterlauge in Krystalle, die selten sehr gross sind, von denen der Verf. aber durch vierzehntägiges Stehen einige in einer Länge von 7—8 Mm. erhalten hat. Diese Verbindungen, die in Wasser gewöhnlich sehr wenig löslich sind, lösen sich in Mineralsäuren und Natronlauge auf; einige verändern sich am Lichte, andere verändern ihre Farbe an der Luft. — Aepfelsäure und Citronensäure geben unter denselben Verhältnissen analoge Doppelsalze. Der Verf. will die einzelnen, so dargestellten Salze später näher beschreiben und erwähnt nur noch, dass er auf diese Weise weinsaure Salze von Wismuth mit Kalk, Baryt, Magnesia, Mangan, Zink und Kupfer, von Chromoxyd mit Kalk und Baryt, von Eisenoxyd mit Kalk, ein apfelsaures Salz von Eisenoxyd und Kalk bereitet habe. (Compt. rend. 67, 957.)

Ueber die Zersetzung der Sulfüre der Alkalien und alkalischen Erden durch Auflösen in einer grossen Menge Wasser. Von A. Béchamp. — Das Wasser übt auf alle Sulfüre der Alkalien und alkalischen Erden eine Zersetzung in der Art aus, dass ein Moment kommt, wo man annehmen muss, dass die Lösung gleichzeitig freien Schwefelwasserstoff und ein Oxydhydrat enthält. Diese Grenze oder diesen Moment hat der Verf. mit Hülfe von Nitroprussidnatrium bestimmt. Aber auch durch die Behandlung mit einem Strom Wasserstoff oder im Vacuum, wodurch der Schwefelwasserstoff entfernt wird, kann man sich überzeugen, dass die Zersetzung in der angegebenen Weise stattfindet. Besonders deutlich zeigt sich dies beim Schwefelmagnesium, welches sich mit Wasser sofort in Sulfhydrat und Hydrat zersetzt. Bringt man die Lösung des Sulfhydrates ins Vacuum oder leitet man Wasserstoff durch dieselbe, so scheidet sie sehr rasch Magnesiahydrat ab und verliert ihren ganzen Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff. Der Verf. schliesst hieraus, dass man kein Recht habe in den natürlichen Schwefelwassern die Existenz von Schwefelcalcium oder Schwefelnatrium anzunehmen, er habe sich an den Quellen selbst überzeugt, dass die Wasser von Amélie-les-Bains und von Eaux-Bonnes keine Sulfüre, sondern nur freien Schwefelwasserstoff und daneben freies Alkalihydrat enthalten. (Compt. rend. 67, 825.)

Ueber die Dampftension des Ameisensäure-Aethyläthers und des Essigsäure-Methyläthers. Von W. Dittmar. — Der Verf. hat eine Reihe von Versuchen über die Tension des Dampfes dieser beiden isomeren Verbindungen ausgeführt, welche als Resultat ergaben, dass bei Temperaturen zwischen 19 und 80° die Tension des Dampfes vom Ameisensäure-Aethyläther grösser als die vom Essigsäure-Methyläther und dass die Differenz um so grösser ist, je höher die Temperatur. In Bezug auf die Einzelheiten der Versuche und der dabei angewandten Bestimmungsmethoden müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen.

(Chem. Soc. J. 6, 477 Nov. 1868.)

Untersuchungen über einige Derivate der Zimmtsäure.

Von C. Glaser.

(V. Mittheilung.)

In einer früheren Mittheilung (diese Zeitschr. N. F. 4, 338) habe ich über eine neue Säure berichtet, die um H_2 ärmer als die Zimmtsäure ist. Ich habe derselben den Namen *Phenylpropiolsäure* beigelegt und für dieselbe folgende Constitution angenommen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C \\ \quad \,\vert\vert\vert \\ \quad C \\ \quad \vert \\ \quad CO_2H \end{array}$$

In derselben Notiz stellte ich die Möglichkeit in Aussicht aus dieser Säure, durch Abspaltung von CO_2, einen neuen Kohlenwasserstoff zu erhalten, der zu dem *Acetylen* in derselben Beziehung stehen würde, wie das *Styrol* zum *Aethylen.*

Diese Voraussetzung konnte ich inzwischen durch das Experiment nicht nur bestätigen, sondern das chemische Verhalten des neuen Kohlenwasserstoffes zeigt auch in so auffallender Weise mit dem Acetylen grosse Analogie, dass dadurch die theoretischen Ansichten Kekulé's über die Constitution der aromatischen Verbindungen, auf die meine Versuche basirt sind, eine glänzende Bestätigung von Neuem erfahren.

Der neue Kohlenwasserstoff, für den ich den Namen *Phenylacetylen* oder *Acetenylbenzol*[1]) vorschlage, entsteht schon in geringen Mengen beim Kochen der Phenylpropiolsäure und ihrer Salze mit Wasser; eine glatte Zersetzung der Säure wird erzielt beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 120°:

$$\underset{\text{Phenylpropiolsäure}}{C_6H_5.C{\equiv}C.CO_2H} = CO_2 + \underset{\text{Acetenylbenzol}}{C_6H_5.C{\equiv}CH.}$$

Leichter lässt sich der neue Kohlenwasserstoff erhalten, durch Erhitzen des feingepulverten mit Sand gemengten phenylpropiolsauren Baryums auf circa 200°:

$$[C_6H_5.C{\equiv}C.CO_2]_2Ba + H_2O = CO_3Ba + 2C_6H_5.C{\equiv}CH.$$

Die reichlichen Mengen des schwach gelblich gefärbten Destillats können durch einige Destillationen leicht gereinigt werden.

Ich hatte mich oben dahin ausgesprochen, dass der neue Kohlenwasserstoff zum *Acetylen* in derselben Beziehung stehe, wie das *Styrol* zum *Aethylen.* Es war demnach zu erwarten, dass er auch in der-

1) In meiner letzten Mittheilung hatte ich den Namen „Acetylenbenzol" gebraucht. Nach der von A. W. Hofmann vorgeschlagenen zweckmässigen Nomenclatur (Jahresber. 1865, 413) kommt dem einwerthigen Reste C_2H der Name *Acetenyl* zu und folglich dem in Rede stehenden Kohlenwasserstoffe $C_6H_5.C_2H$ die Bezeichnung „*Acetenylbenzol*".

selben Weise, wie sich das Aethylen in Acetylen überführen lässt, aus dem Styrol entstehen würde.

In der That konnte das Bibromür des Styrols durch weingeistiges Kali gerade so einfach übergeführt werden, wie das Aethylenbromür mit demselben Reagens Acetylen als Endproduct liefert. Die nachfolgenden Gleichungen lassen den Parallelismus dieser Reactionen hervortreten:

$$\underset{\text{(Aethylen)}}{H_2C{=}CH_2}; \quad \underset{\text{(Aethylenbibromür)}}{H_2BrC{-}CBrH_2}; \quad \underset{\text{(Bromäthylen)}}{H_2C{=}CBrH}; \quad \underset{\text{(Acetylen)}}{HC{\equiv}CH};$$

$$\underset{\text{(Styrol)}}{C_6H_5.HC{=}CH_2}; \quad \underset{\text{(Styrolbibromür)}}{C_6H_5.HBrC{-}CBrH_2}; \quad \underset{\text{(Bromstyrol)}}{C_6H_5.HC{=}CBrH}; \quad \underset{\text{(Phenylacetylen)}}{C_6H_5.C{\equiv}CH}.$$

Die Zersetzung wurde mit 150 Grm. Styrol ausgeführt; aus demselben wurde zunächst das feste Bromadditionsproduct dargestellt und dieses durch weingeistiges Kali in Monobromstyrol übergeführt. Wird Monobromstyrol mit weingeistigem Kali in zugeschmolzenen Röhren auf 120° erhitzt, so erfolgt rasche und vollständige Umwandlung in das Acetenylbenzol unter Bildung von Bromkalium. Der Röhreninhalt braucht nur mit Wasser gemischt der Destillation unterworfen zu werden, um ein noch Alkohol enthaltendes Destillat zu erhalten, aus dem der neu gebildete Kohlenwasserstoff durch Wasser leicht abgeschieden werden kann. Durch Trocknen mit Chlorcalcium und mehrmalige Rectification erhält man vollkommen reines Acetenylbenzol.

Das Acetenylbenzol, auf die eine oder andere Methode gewonnen, ist eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit von characteristischem aromatischen Geruche. Es siedet constant bei 139—140° und der Analyse nach kommt demselben die Formel C_8H_6 zu. Die Dampfdichte wurde zu 3,70 gefunden. (Für die Formel C_8H_6 berechnet sich 3,53). Mit Brom vereinigt sich der Kohlenwasserstoff zu einer öligen Flüssigkeit von stechendem Geruche, ohne dass Bromwasserstoffsäure auftritt. Salpetersäure von 1,35 greift den Kohlenwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft an unter Verharzung. Schwefelsäure zerstört ihn ebenso leicht.

Die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe sind bekanntlich dadurch characterisirt, mit gewissen Metallsolutionen schwerlösliche Doppelverbindungen zu geben. Ganz dieselbe Eigenschaft kommt diesem phenylirten Derivate des Acetylens zu, und dessen entsprechende Kupfer- und Silberdoppelverbindungen sind den Acetylenverbindungen analog zusammengesetzt. Dieses merkwürdige Verhalten stempelt den neuen Kohlenwasserstoff auf das Entschiedenste zu einer Acetylenverbindung, wenn anders die Bildungsweisen desselben noch einen Zweifel über seine Constitution hätten aufkommen lassen.

Zur Darstellung der *Kupferverbindung* vereinigt man eine weingeistige Lösung des Acetenylbenzols mit einer mit vielem Alkohol vermischten ammoniakalischen Kupferchlorürlösung und reinigt den entstandenen Niederschlag durch Auspressen und Auswaschen. Nach dem Trocknen stellt derselbe ein dem Schwefelcadmium ähnliches gelbes Pulver dar, das folgende Zusammensetzung hat:

$$[C_6H_5.C_2]_2Cu + CuO;$$

die ähnlich erhaltene *Silberverbindung* ist ein hellgraues Pulver von folgender Zusammensetzung:

$$2[C_6H_5.C_2Ag] + Ag_2O;$$

beim Erhitzen verpuffen diese Metallverbindungen; mit Salzsäure übergossen scheiden sie den Kohlenwasserstoff unverändert ab.

Durch die hier beschriebenen Metallverbindungen können die kleinsten Mengen des Acetenylbenzols leicht erkannt werden. Obgleich das Acetenylbenzol in Wasser sehr wenig löslich ist, so giebt doch schon die wässrige Lösung die characteristischen Niederschläge mit voller Sicherheit.

In einer ersten Mittheilung über diesen Gegenstand an der französischen Akademie (Sitzung vom 2. Novbr. 1868) sprach ich die Hoffnung aus, das Acetenylbenzol werde sich als ein häufiger auftretendes Product neben andern Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe auffinden lassen. In der nächsten Sitzung vom 9. Novbr. konnte Berthelot zwar mittheilen, dass in gewissen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die der Einwirkung der Hitze ausgesetzt waren, Acetylenbenzol vorkäme, in den Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers ist aber nach den Versuchen desselben Forschers kein Acetenylbenzol gefunden worden.

Bonn, chem. Institut, im Januar 1869.

Ueber die Darstellung des bis jetzt unbekannten Schwefelharnstoffs.

Von J. Emerson Reynolds.

(Chem. Soc. J. 7, Jan. 1869, 1.)

Der Verf. hat gefunden, dass man den geschwefelten Harnstoff in ansehnlicher Menge aus Sulfocyanammonium durch einen ähnlichen Process erhalten kann, wie Wöhler aus cyansaurem Ammonium gewöhnlichen Harnstoff erhielt. Man verfährt zu dem Zweck in folgender Weise: Etwa 500 Grm. gut getrocknetes Sulfocyanammonium bringt man in eine hinreichend grosse Flasche, taucht in die Masse ein Thermometer ein und erhitzt im Oelbade allmälig auf ungefähr 170°. Der Schmelzpunct des ganz trocknen Salzes liegt bei 159°, nicht, wie meistens angegeben wird, bei 147°. Wird die Temperatur der geschmolzenen Masse möglichst genau bei 170° gehalten, so entstehen kaum Spuren von Schwefelkohlenstoff. Nach etwa 2stündigem Erhitzen lässt man erkalten und behandelt die Masse, sobald sie die Temperatur von 100° angenommen hat, mit dem gleichen Gewicht 80° warmen Wassers und filtrirt die Lösung rasch durch einen

kleinen Baumwollenstopfen, um eine kleine Menge von schwarzer Substanz, die sich immer bildet, zu entfernen. Nach einigen Stunden scheiden sich feine, lange, seideartige Nadeln in reichlicher Menge ab, welche abgepresst und aus möglichst wenig siedendem Wasser mehrmals umkrystallisirt werden. Die Analyse ergab die Formel $CS(H_2N)_2$. Der reine Schwefelharnstoff bildet lange feine Krystalle oder sehr kurze dicke Prismen. Beide Formen gehören dem rhombischen System an. Er ist in mässig warmer Luft nicht zerfliesslich, leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber nur wenig in Aether. Die Lösung desselben schäumt etwas beim Schütteln, sie reagirt neutral und schmeckt etwas bitter. Eisenchlorid färbt die Lösung nicht. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 140° geht er wieder in Sulfocyanammonium über, bei mehrstündigem Erhitzen mit Kalihydrat in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° liefert er Ammoniak, Kaliumsulfhydrat, kohlensaures Kali und etwas Sulfocyankalium.

$$CSH_4N_2 + 2H_2O = 2NH_3 + CO_2 + H_2S.$$

In derselben Weise wird er durch Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird der Schwefel leicht zu Schwefelsäure oxydirt. Salpetrigsaure und unterchlorigsaure Salze entwickeln Stickgas daraus, auch beim Behandeln mit einem grossen Ueberschuss von übermangansaurem Kali wird Stickstoff frei und der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt. — Der Schmelzpunct des neuen Harnstoffs liegt bei 149°. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verflüchtigt er sich ohne Schwärzung und ohne einen Rückstand zu hinterlassen, beim Erhitzen in einer Röhre schmilzt er, geräth darauf ins Kochen, entwickelt Schwefelammonium, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak (?), dann schwärzt sich die Masse und bei fortgesetztem Erhitzen destillirt ein gelbes Oel über, während eine weisse, dem Hydromellon von Liebig sehr ähnliche Masse zurückbleibt. — Versetzt man eine nahezu gesättigte wässerige Lösung dieses Harnstoffs mit überschüssiger farbloser Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung, so erhält man ein schönes krystallinisches, in Salpetersäure wenig lösliches salpetersaures Salz. Der Niederschlag muss durch Pressen zwischen Papier von Salpetersäure befreit und rasch in einem trocknen Luftstrom getrocknet werden, weil er sich sehr leicht zersetzt. Selbst im Vacuum über Schwefelsäure zersetzte er sich nach einigen Stunden unter schwacher Explosion. Eine Schwefelbestimmung passte für die Formel CSH_4N_2, HNO_3. Ein salzsaures und oxalsaures Salz konnte der Verf. nicht erhalten. In trocknem Salzsäuregas veränderte sich der Harnstoff weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen merklich und nahm nur wenig an Gewicht zu. — Fügt man zu der gesättigten wässerigen Lösung des Harnstoffs allmälig eine nahezu neutrale Goldchloridlösung, so bewirkt jeder Tropfen eine röthliche Fällung, welche sofort wieder verschwindet. Hört man mit dem weiteren Zusatz auf, sobald die Färbung nicht sofort wieder verschwindet, so liefert die Lösung nach geringem Verdunsten hübsche, perlglänzende, monokline

Krystalle, welche durch Umkrystallisiren rein erhalten werden. Die Analyse ergab die Formel $(CSH_4N_2)_2ClAu$. Setzt man zu der Lösung des Harnstoffs überschüssige Goldchloridlösung, so entsteht ein röthlich gelber Niederschlag, der so leicht zersetzbar ist, dass er nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnte. Der Verf. vermuthet, dass er nach der Formel $(CSH_4N_2)Cl_2Au$ zusammengesetzt sei. — Mit Platin liefert der neue Harnstoff mehrere Verbindungen, von denen namentlich eine sehr characteristisch ist. Wird eine möglichst neutrale Platinchloridlösung zu einer etwas überschüssigen Menge der Harnstofflösung gesetzt, so bildet sich ein sehr deutlich krystallinischer, rother Niederschlag, dessen Aussehen namentlich unter dem Mikroskop sehr characteristisch ist, wo er in langen prismatischen, eigenthümlich federartig aussehenden Krystallen erscheint. Der Niederschlag muss rasch erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen, dann zwischen Fliesspapier ausgepresst und sehr rasch bei einer 80^0 nicht übersteigenden Temperatur getrocknet werden. In feuchtem Zustande zersetzt sich nämlich diese Verbindung sehr leicht, trocken und frei von Platinchlorid dagegen lässt sie sich aufbewahren. Aus seinen Analysen, bei denen jedoch C und H nicht bestimmt wurde, leitet der Verf. für diese Platinverbindung die eigenthümliche Formel $\left.\begin{matrix}(CSH_4N_2)_2\\ Cl_2\end{matrix}\right\}\overset{IV}{Pt}HCl$ ab. — Wenn man umgekehrt eine Lösung des Harnstoffs zu einer überschüssigen, freie Salzsäure enthaltenden Platinchloridlösung fügt, so entsteht erst nach einiger Zeit allmälig ein schmutzig brauner Niederschlag, der nur schwierig von überschüssigem Platinchlorid befreit werden kann. Infolge einer Platinbestimmung vermuthet der Verf., dass dieser Niederschlag nach der Formel $\left.\begin{matrix}CSH_4N_2\\ Cl_3\end{matrix}\right\}Pt$ zusammengesetzt sei. — Versetzt man eine Lösung des Harnstoffs mit salpetersaurem Silber und erhitzt, so löst sich der anfänglich gebildete Niederschlag wieder auf, aber wenn keine freie Salpetersäure vorhanden ist, scheidet sich rasch Schwefelsilber ab. Lässt man die klare heisse, freie Salpetersäure enthaltende Lösung erkalten, so bildet sich eine aus zusammenhängenden, seideartigen Nadeln bestehende Masse, welche aus salpetersäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden kann. Auch diese Verbindung ist leicht zersetzbar und sie muss deshalb rasch ausgepresst und in einem trocknen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. Eine Schwefel- und zwei Silberbestimmungen machen die Formel $(CSH_4N_2)_2.Ag_2O + 4H_2O$ wahrscheinlich; bei mässigem Erhitzen in einer Röhre giebt diese Verbindung zuerst Wasser ab, dann, bei steigender Temperatur, explodirt sie schwach und liefert Schwefelsilber neben einem weissen Sublimat. — Wird der neue Harnstoff mit Silberoxyd und Wasser eine halbe Stunde gelinde erwärmt, so wird der Schwefel in demselben gegen Sauerstoff ausgetauscht. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung hinterliess beim Verdunsten einen aus Alkohol in feinen Prismen krystallisirenden Körper, der die Eigenschaften des gewöhnlichen Harn-

stoffs besass. Der Verf. hält es für unzweifelhaft, dass auch bei der Bildung von Harnstoff aus Sulfocyanammonium beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser zuerst Sulfoharnstoff entsteht und dieser durch das Silberoxyd in gewöhnlichen Harnstoff übergeht[1]). — Fügt man eine fast neutrale Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zu einer etwas verdünnten Lösung des Schwefelharnstoffs, so entsteht nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag, der nach der Formel $(CSH_4N_2)_2.3HgO + 3H_2O$ zusammengesetzt zu sein scheint. Es lassen sich noch andere Quecksilberverbindungen erhalten, aber diese will der Verf. erst näher untersuchen.

Zum Schluss macht der Verf. darauf aufmerksam, dass der Schwefelharnstoff als das wahre Sulfocarbamid und demnach als die Muttersubstanz der vielen von Hofmann dargestellten substituirten Sulfocarbamide angesehen werden muss, auch spricht er die Vermuthung aus, dass man denselben sehr wahrscheinlich auch durch vorsichtiges Erhitzen des sulfocarbaminsauren Ammoniums erhalten werde.

Ueber Toluylsäure aus dem Xylol des Steinkohlentheeröls.

Von W. Ahrens.

Zum Anschluss an eine frühere Untersuchung (diese Zeitschr. N. F. 3, 523 und Ann. Ch. Pharm. 147, 32) über die Paramono- und Paradibromtoluylsäure, beabsichtigte ich die diesen Verbindungen entsprechenden Isomeren der Normalreihe einem genaueren Studium zu unterwerfen. Zur Erreichung meines Zweckes kam es mir vorerst darauf an, über eine erhebliche Menge Toluylsäure verfügen zu können. Doch so leicht dies auch nach den glatten Reactionen früherer Beobachtungen zu erreichen zu sein schien, war es mir doch nicht möglich grössere Mengen reiner Säure vom Schmelzpunct 176° durch Oxydation des käuflichen Xylols aus Steinkohlentheeröl mit verdünnter Salpetersäure zu erhalten. Die ersten Oxydationsversuche wurden vor etwa einem Jahre mit demselben Xylol angestellt, welches zu oben erwähnten Untersuchungen gedient hatte. Dasselbe war durch fractionirte Destillation sorgfältig gereinigt und die bei 138—140° übergegangenen Theile wurden zu den Versuchen verwandt. Zu jedem dieser Versuche dienten 15—20 Grm. Xylol mit $^1/_4$ Oxydationsgemisch, bestehend aus einem Volum Salpetersäure mit drei Volumen Wasser verdünnt, welches in einem kleinen Kolben mit aufrechtstehendem Kühler verbunden so lange im schwachen Sieden erhalten wurde,

1) Uns scheint es viel wahrscheinlicher, dass dabei einfach das Sulfocyanammonium seinen Schwefel gegen Sauerstoff austauscht und das so gebildete cyansaure Ammonium durch moleculare Umlagerung in Harnstoff übergeht. F.

bis aller Kohlenwasserstoff oxydirt war, wozu etwa 3—4 Tage (je 9 Stunden) erforderlich waren. Dann wurde mit vielem Wasser zur Entfernung von etwa gleichzeitig gebildeter nichtflüchtiger Nitrotoluylsäure abdestillirt. Das Destillat mit Kalkmilch anhaltend gekocht, der überschüssige Kalk durch Kohlensäure entfernt und aus dem stark eingeengten Kalksalze durch Chlorwasserstoffsäure die freie Säure gefällt.

Die in dieser Weise erhaltene Säure zeigte einen überraschend niedrigen Schmelzpunct von 72° bis ungefähr 76°. Man sah deutlich beim Schmelzen die schwerlösliche in der leichtlöslicheren Verbindung herumschwimmen. Dieses abweichende Verhalten von den früheren Beobachtungen schien mir anfänglich durch eine Beimengung von mit den Wasserdämpfen übergerissener Nitrotoluylsäure verursacht zu sein. Daher wurde die getrocknete Säure zur Amidirung der ersteren anhaltend mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure erhitzt. Diese Behandlung war jedoch von keinem erheblichen Einfluss auf die Veränderung des Schmelzpunctes. Zwei ausgeführte Verbrennungen wie Baryumbestimmungen bestätigten aufs Genaueste die Zusammensetung der Toluylsäure für die entstandene Säure. Somit unterlag es für mich keinem Zweifel, dass hier ein Säuregemenge vorlag, welches verschiedenen Kohlenwasserstoffen, isomeren Xylolen angehören musste, wie solche dann auch später durch die Versuche von Fittig im Steinkohlentheeröl nachgewiesen worden sind. Dieses Säuregemenge wurde zunächst in Baryumsalze umgewandelt, um durch wahrscheinliche Löslichkeitsdifferenzen derselben die Säuren zu trennen. Der Schmelzpunct der Säure, die aus dem löslichen, in Nadeln krystallisirenden Salze gefällt war, lag bei 72—85°, die der etwas schwerer löslichen Warzen bei 87—90°. Da sich jedoch die Baryum- noch Calciumsalze nicht schnell genug vollständig trennen liessen, wurde versucht, die freien getrockneten Säuren durch fractionirte Destillation, wenn auch nur annähernd von einander zu trennen. Die Hauptmenge destillirte bei 250—260° über. Der Schmelzpunct der zuletzt übergegangenen geringen Säuremenge war viel höher gerückt (150—160). Die Schmelzpuncte der Destillate konnten aber nicht unveränderlich erhalten werden, daher versuchte ich, ob nicht die gebromten Säuren sich leichter trennen liessen. Diese Säuren und ihre Baryum- und Calciumsalze waren aber zu leicht löslich, um sie leicht reinigen zu können.

Bessern Erfolg hatten die Untersuchungen der Nitroabkömmlinge. Fast an 100 Grm. der destillirten Toluylsäuren wurden mit concentrirter Salpetersäure bei geringem Erwärmen nitrirt, dann durch Zusatz von möglichst wenig Wasser wieder gefällt und die abfiltrirte, gewaschene Säure mit kohlensaurem Baryum in Baryumsalze übergeführt. Schon aus verdünnter noch heisser Lösung schieden sich strahlig aneinandergereihte Nadeln ab, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollständig rein wurden.

I. *Nitrotoluylsäure aus dem schwerlöslichen Calciumsalze.* Diese Nitrotoluylsäure [$C_6H_3.NO_2.CH_3.COOH$], welche im Wasser schwer, in

Alkohol leicht löslich ist, krystallisirt aus letzterem in grossen vollkommen ausgebildeten Prismen des monoklinen Systems mit den spiegelnden Flächen ∞P; OP und +P. Der Schmelzpunct der Säure liegt bei 190°. Eine Nitrotoluylsäure unbekannten Ursprungs aus der hiesigen Sammlung stimmte mit dieser nicht allein dem Aussehen nach überein, sondern zeigte auch denselben Schmelzpunct. Die durch eine Verbrennung und Stickstoffbestimmung gewonnenen Zahlen entsprachen genau obiger Formel. Bestätigt wurde dieselbe ausserdem noch durch folgende auf ihren Wasser- und Metallgehalt untersuchten Salze.

Nitrotoluylsaures Baryum $[C_6H_3(NO_2).CH_3.COO)]_2Ba + 4H_2O]$. Dargestellt durch längeres Erwärmen der freien Säure mit aufgeschlämmtem kohlensauren Baryum unter Zusatz von viel Wasser. Es ist eine im kalten sehr schwer lösliche, im heissen Wasser leicht lösliche Verbindung und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen strahlig vereinigten, farblosen, glänzenden Nadeln. Durch Umkrystallisiren aus grösseren Mengen heissen Wassers konnten dieselben gut ausgebildet erhalten werden. Aus den löslichen Alkalisalzen wird das Baryumsalz als weisser käsiger Niederschlag gefällt.

Nitrotoluylsaures Calcium $[(C_6H_3(NO_2).CH_3.COO)_2Ca + 3H_2O]$. Erhalten mit der wässerigen Lösung der krystallisirten Säure durch Behandlung mit fein geriebenem Doppelspath. Das Salz bildet anscheinend rhombische Prismen. Die Schwerlöslichkeit dieses Salzes im kalten und heissen Wasser steht der der vorigen Verbindung nicht erheblich nach.

Nitrotoluylsaures Blei $[(C_6H_3(NO_2).CH_3.COO)_2Pb(OH)]$, durch wechselseitige Zersetzung des nitrotoluylsauren Natriums mit einer Lösung von essigsaurem Blei als weisser käsiger Niederschlag erhalten, der in heissem Wasser gelöst beim langsamen Erkalten in schönen farblosen Nadeln wieder zum Vorschein kam. Er ist eine wasserfreie, basische Verbindung. — Das *Cadmiumsalz* wurde nicht weiter quantitativ untersucht. Es ist leichter löslich im Wasser als das Bleisalz und kann ebenfalls aus heisser wässeriger Lösung in prächtigen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln erhalten werden. Die Vergleichung der von mir erhaltenen Nitrotoluylsäure mit der von Noad (Ann. Ch. Pharm. 63, 297) dargestellten, war nicht möglich, weil derselbe weder den Schmelzpunct der Säure noch den Wassergehalt der Salze angegeben hat.

II. *Amidotoluylsäure* $[C_6H_3(NH_2).CH_3.COOH]$. Sie entsteht leicht durch Behandlung der Nitrosäure mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure, Entfernung des Zinns durch kohlensaures Natrium, Ausfällen der Amidotoluylsäure als Kupfersalz und Zerlegung desselben mit Schwefelwasserstoff. Die umkrystallisirte Säure bildet zolllange, haarähnliche, schwach gelb gefärbte Nadeln. Dieselben sind in Wasser ziemlich leicht löslich und zeigen unmittelbar oder nach Verflüchtigung durch Fliesspapier den unveränderlichen Schmelzpunct von 164 – 165°. Eine Verbrennung und Stickstoffbestimmung führten zu Zahlen, die genau der obigen Formel der Verbindung entsprachen.

Das *Amidotoluylsaure Baryum* $[(C_6H_3(NH_2).CH_3.COO)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O]$ wird aus der freien Säure mit kohlensaurem Baryum gewonnen. Es ist im Wasser so leicht löslich, dass man es nur in Krystallen erhalten kann, wenn das bei 140° vollständig entwässerte Salz in absolutem Alkohol aufgenommen und zur alkoholischen Lösung bis zur Trübung Aether gesetzt wird. Das so dargestellte Salz enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure $1\frac{1}{2}H_2O$.

Amidotoluylsaures Kupfer $[(C_6H_3(NH_2).CH_3.COO)_2Cu]$. Scheidet sich aus Alkalisalzen der Amidotoluylsäure auf Zusatz eines löslichen Kupfersalzes als lebhaft grünes, krystallinisches Pulver ab. Es ist wasserfrei und merklich löslicher als das amidobenzoësaure Kupfer. Seine Schwerlöslichkeit im Wasser kann vortheilhaft dazu verwandt werden, um aus Mutterlaugen die lösliche Säure wieder zu gewinnen.

Amidotoluylsaures Blei $[(C_6H_3)NH_2).CH_3.COO)_2Pb]$. Entsteht als gelblicher, pulverförmiger Niederschlag, wenn das lösliche Baryumsalz mit essigsaurem Blei gefällt wird. Dieser im kalten Wasser schwer lösliche Körper scheidet sich aus heissem Wasser in sehr langen, gelblich gefärbten Nadeln aus, die wasserfrei sind.

Amidotoluylsaures Silber $[C_6H_3(NH_2).CH_3.COOAg]$. Ebenfalls aus dem Baryumsalz durch Fällung mit Silberlösung dargestellt, ist schwer löslich im kalten Wasser und scheidet sich in langen seideglänzenden farblosen Nadeln aus siedendem Wasser aus.

Nitroxytoluylsäure $[C_6H_3(NO_2)(OH)CH_3COOH]$. Bildet sich bei Einwirkung von einer frisch bereiteten Lösung von Salpetrigersäure auf Amidotoluylsäure. Die grosse Neigung der Amidosäure sich zu nitriren, hatte unter den gegebenen Verhältnissen sofort die Bildung einer Nitrosäure verursacht. Nitroxytoluylsäure bildet sehr lange goldgelbe Nadeln, die im Wasser löslich sind und sich mit Wasserdämpfen nicht verflüchtigen lassen. Durch ihre stark gelbfärbende Eigenschaft erinnert sie lebhaft an Trinitrophenol. Ihr Schmelzpunct liegt bei 187—188°. Die Resultate einer Verbrennung und Stickstoffbestimmung entsprechen der obigen Formel.

Das *nitroxytoluylsaure Baryum* $[(C_6H_2NO_2)(OH)CH_3.COO)_2 + Ba + 7H_2O]$ wurde dargestellt mit kohlensaurem Baryum aus der freien Säure. Diese Verbindung ist im Wasser leicht löslich, schwer löslich dagegen in Alkohol. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist fast zinnoberroth, enthält $7H_2O$ und zerfliesst an der Luft zu einer breiartigen citronengelben Masse.

III. *Nitrotoluylsäuren* der löslichen Calciumsalze. Werden die löslichen Calciumsalze stark eingedampft, so scheiden sich harte Krystallmassen ab. Dieselben bestehen wesentlich aus dem Salz der eben besprochenen schwer löslichen Nitrotoluylsäure. Aus der Mutterlauge schieden sich nach weiterer Concentration nadelförmige Calciumsalze ab, deren Säuren bei 175° schmolzen. Diese abgeschiedenen Säuren aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt zerlegten sich in derbe, wasserklare, monokline Prismen, die bei 220° schmolzen, und in haarfeine farb-

lose, lange Nadeln, welche einen Schmelzpunct bei 217—218° zeigten. Die derben Prismen konnten leicht aus den feinen Nadeln herausgesucht werden. Ihre verschiedenen, durch Umkrystallisiren nicht veränderliche Krystallformen liessen die zwei Säuren trotz der geringen Schmelzpunctdifferenz als verschieden erscheinen. Beide Säuren sind in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Das *Calciumsalz* der bei 220° schmelzenden Säure, aus der freien Säure mit Doppelspath dargestellt, ist sehr löslich in Wasser und konnte daraus in gut ausgebildeten Krystallen nicht erhalten werden. Das bei 140° getrocknete Salz schied sich aus der alkoholischen Lösung bald in grossen, farblosen (anscheinend monoklinen) Krystalltafeln wieder aus. — Von grosser Wichtigkeit für die Erkennung der chemischen Natur obiger Verbindungen ist es, die ihnen zu Grunde liegende Toluylsäure darzustellen. Zu diesem Zweck wurde zunächst, aber leider vergebens, die Amidotoluylsäure durch Natriumamalgam in Toluylsäure und Ammoniak zu zerlegen versucht. Hierauf wurde wenigstens die Parabromtoluylsäure, die ebenfalls aus dem Kohlenwasserstoff, aus welchem die hier untersuchten Nitrosäuren entstehen, leicht erhalten wird, in Toluylsäure übergeführt, um so zu erkennen, ob man es hier nicht mit Abkömmlingen einer neuen Toluylsäure zu thun hatte.

IV. *Ueberführung der Parabromtoluylsäure in Isotoluylsäure.* Wird Bromxylol vom Siedepunct 200—208° mit Chromsäure oxydirt, so erhält man die früher beschriebene Parabromtoluylsäure neben einer später zu beschreibenden isomeren Säure. Diese beiden Säuren unterscheiden sich dadurch, dass die früher beschriebene Säure ein schwerlösliches, in farblosen Nadeln krystallisirendes Calciumsalz von der Formel $[(C_6H_3Br.CH_3.COO)_2Ca + 3H_2O]$ bildet, während die zweite Säure ein weit löslicheres, in kleinen Nadeln sich abscheidendes Salz von der Formel $(C_6H_3Br.CH_3.COO)_2Ca + 8H_2O$ bildet. Die erstere Säure schmilzt bei 205—206°, die zweite bei 185—190°.

Wird die bei 205—206° schmelzende, aus dem ausgezeichnet gut krystallisirenden Calciumsalz abgeschiedene Säure in wässeriger Lösung 2 Tage lang mit Natriumamalgam geschüttelt, so erhält man das Natriumsalz einer entbromten Säure, die ich *Isotoluylsäure* nennen will.

Die Isotoluylsäure, aus dem Natriumsalz mit Salzsäure abgeschieden, bildet feine Nadeln, welche einen buttersäureartigen Geruch besitzen und deren Schmelzpunct bei 90—93° liegt, während die bekannte Toluylsäure bei 176° schmilzt. Diese Säure ist sehr leicht in Wasser löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Eine Verbrennung der Säure führte zur Formel $[C_6H_4CH_3.COOH]$.

Das *Calciumsalz* dieser Säure, mit Doppelspath dargestellt, bildet in Wasser sehr leicht lösliche, aus Alkohol krystallisirende Naldeln von der Zusammensetzung: $[(C_6H_4CH_3.COO)_2Ca + 2H_2O]$.

Wird diese Isotoluylsäure mit Chromsäure oxydirt, so erhält man eine in Wasser sehr leicht lösliche und daraus in Nadeln krystallisirende Säure, welche nicht flüchtig ist und über 275° noch nicht

schmilzt. Die Eigenschaften dieser Säure stimmen sehr gut mit denen der *Isophtalsäure* überein, der einen der isomeren zweibasischen Säuren, die man hier durch Oxydation erhalten musste. Hieraus folgt aber, dass sich höchst wahrscheinlich die besprochenen Brom- und Nitrotoluylsäuren von dem Isoxylol des Steinkohlentheeröls ableiten.

Göttingen, im Februar 1869.

Ueber Bromphtalsäure und Nitrophtalsäure.

Von August Faust.

Die bis jetzt bekannten Substitutionsproducte der Phtalsäure sind, mit Ausnahme der Sulfophtalsäure, nur aus den substituirten Naphtalinen erhalten. Ich versuche Phtalsäure in — wo möglich isomere — Oxyphtalsäuren überzuführen in derselben Weise, wie Hübner Benzoësäure in isomere Oxybenzoësäuren übergeführt hat. Hierzu musste ich Brom- und Nitrophtalsäure darstellen, deren Eigenschaften vorläufig mitgetheilt werden.

Bromphtalsäure, $C_8H_5BrO_4$. Brom tritt nur schwierig in Phtalsäure ein; selbst nach 24 stündigem Erhitzen von reiner Phtalsäure mit überschüssigen Brom — im Verhältniss von 4 : 5 — und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 180—200° war noch ein grosser Theil der Phtalsäure unverändert geblieben. Der Röhreninhalt wurde zur Trockne verdampft, durch Umkrystallisiren aus Wasser, wobei die Bromphtalsäure in der Mutterlauge bleibt, von der Phtalsäure möglichst befreit, dann in das Kaliumsalz verwandelt und dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem 90° Alkohol gereinigt. Aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes wurde die Säure durch Schwefelsäure abgeschieden und durch Aether ausgeschüttelt. Die Bromphtalsäure hat grosse Neigung aus ihren Lösungen, wenn sie noch nicht ganz rein ist, als allmälig erhärtendes Oel sich abzuscheiden. Rein stellt sie ein weisses Krystallpulver dar, das leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether ist. Schmilzt zwischen 136—138° ohne Wasser auszustossen; diesen Umstand werde ich noch genauer untersuchen.

Kaliumsalz $C_8H_3BrO_4.K_2 + 2H_2O$. Krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, weissen, glänzenden Nadeln. Zerfliesst an der Luft. Verliert sein Krystallwasser bei 120°.

Folgende Salze sind aus dem Kaliumsalz durch doppelte Zersetzung mit einem Salze der betreffenden Base dargestellt.

Baryumsalz $C_8H_3BrO_4.Ba + 2H_2O$. Weisses, bei Vergrösserung krystallinisches Pulver; schwer löslich in Wasser. Das Krystallwasser entweicht bei 140°.

Bleisalz $C_8H_3BrO_4.Pb$. Weisses Pulver; in Wasser fast unlöslich, auch auf Zusatz von Essigsäure. Beim Kochen mit viel Essig-

säure erfolgt Lösung, aus der sich beim Erkalten ein Krystallpulver abscheidet.

Kupfersalz $C_8H_3BrO_4.Cu$. Hellblaues Pulver; schwer löslich in Wasser.

Silbersalz $C_8H_3BrO_4.Ag_2$. Weisser, käsiger Niederschlag; schwer löslich in Wasser.

Der *Aethyläther* ist ein schwach gelbes Oel von eigenthümlichem Geruche. Wird erhalten durch Sättigen einer Lösung von Bromphtalsäure in absoluten Alkohol mit trocknem Salzsäuregas. Siedet bei etwa 295° unter schwacher Zersetzung.

Nitrophtalsäure $C_8H_5(NO_2)O_4$. Diese Säure wurde erhalten durch Digestion von Phtalsäure mit einem Gemische gleicher Theile rother Salpetersäure und Schwefelsäure. Nach 24 Stunden verdünnt man mit Wasser, wodurch der grösste Theil der Nitrophtalsäure ausgeschieden wird; den Rest entzieht man dem verdünnten Säuregemisch durch Schütteln mit Aether. Die so erhaltene Säure wird in das Kaliumsalz verwandelt und dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem 90° Alkohol gereinigt. Aus der wässerigen Kaliumsalzlösung wird die Nitrophtalsäure mit Schwefelsäure abgeschieden und durch Aether ausgeschüttelt.

Die Nitrophtalsäure krystallisirt aus Aether in blassgelben Prismen, die zwischen 208—210° schmelzen unter Wasserabgabe und Bildung von Anhydrid. Die Säure ist leicht löslich in Wasser und Aether.

Kaliumsalz $C_8H_3(NO_2)O_4.K_2 + H_2O$. Durch Fällen seiner wässerigen Lösung mit Alkohol wird es in gelblichen Nadeln mit 1 Atom Krystallwasser erhalten. Aus heissem 90° Alkohol krystallisirt es wasserfrei. Leicht löslich in Wasser, aber luftbeständig. Verliert sein Krystallwasser bei 120°.

Ammoniumsalz, saures, $C_8H_3(NO_2)O_4.NH_4.H + H_2O$. Scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung des neutralen Ammoniumsalzes mit freier Säure in feinen, gelblich weissen Nadeln aus. Das neutrale Salz ist schwer zu krystallisiren.

Baryumsalz, $C_8H_3(NO_2)O_4.Ba + 2H_2O$. Krystallisirt aus übersättigter Lösung in gelblichen, glänzenden Blättern. Schwer löslich in Wasser. Den Krystallwassergehalt habe ich bei demselben Salze verschiedener Krystallisationen schwankend gefunden; obige Angabe bezieht sich auf den Mittelwerth. Verliert sein Krystallwasser bei 150°.

Zinksalz, $C_8H_3(NO_2)O_4.Zn + 1^1/_2H_2O$. Gelbes Pulver, das bei Vergrösserung aus quadratischen Tafeln zu bestehen scheint. Leicht löslich in Wasser. Verliert sein Krystallwasser bei 130°.

Bleisalz, $C_8H_3(NO_2)O_4.Pb + 1^1/_2H_2O$. Weisser, schwer löslicher Niederschlag.

Kupfersalz, saures, $(C_8H_3(NO_2)O_4)_2.Cu + 5H_2O$. Scheidet sich beim Erhitzen einer klaren Lösung des Kaliumsalzes und schwefel-

sauren Kupferoxyds als schwer lösliches, blaugrünes Pulver aus, das aus mikroskopischen Nadeln besteht. Verliert sein Krystallwasser bei 150°.

Silbersalz, $C_8H_3(NO_2)O_4.Ag_2$. Weisses, schwer lösliches Pulver.

Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Lösung der reinen Säure in absoluten Alkohol bildet sich der Aether; dieser bleibt beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung als allmälig krystallinisch erstarrendes Oel zurück.

Diese Nitrophtalsäure scheint dieselbe zu sein, welche Laurent durch anhaltendes Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure erhalten hat. (Kolbe, org. Chemie. 2, 607.)

Neben dieser Nitrophtalsäure tritt noch eine andere, wahrscheinlich mit ihr isomere Säure in geringer Menge auf. Bis jetzt habe ich nur ihr Baryumsalz darstellen und analisiren können. Dieses ist ein rothes, amorphes, in Wasser schwer lösliches Pulver, das der Formel $C_8H_3(NO_2)O_4.Ba + H_2O$ entspricht.

Göttingen, Februar 1869.

Ueber Mono-, Tri- und Pentabrombenzoesäure.

Von A. Reinecke.

Durch Einwirkung von Brom auf Benzoësäure, bei Gegenwart von Wasser, können bei höherer Temperatur 3 gebromte Benzoësäuren, die Mono-, Tri- und Pentabrombenzoësäure, erhalten werden. Es ist mir nicht gelungen auf diesem Wege Di- und Tetrabrombenzoësäure darzustellen.

$C_7H_5BrO_2$ entsteht schon durch mehrtägiges Erhitzen der nöthigen Mengen von Brom mit Benzoësäure und Wasser bei 100° im Wasserbade, die Masse wird schliesslich ganz fest und die Säure ist nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vollständig frei von Benzoësäure. Monobrombenzoësäure löst sich schwer in siedendem Wasser, leicht in verdünntem Alkohol, sie krystallisirt in platten Nadeln, deren Schmelzpunct 152 bis 153° ist.

$(C_7H_4BrO_2)_2Ca + 3H_2O$ krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in warzigen, schlecht ausgebildeten Nadeln.* $(C_7H_4BrO_2)_2Ba + 4H_2O$, sehr schwer lösliche, platte Nadeln. Die Monobrombenzoësäure kann nach den Untersuchungen von Hübner leicht nitrirt werden, wobei 2 isomere Nitrobrombenzoësäuren entstehen, bei weiterer Einwirkung von Brom geht sie jedoch direct in Tribrombenzoësäure über. Auch beim längern Erhitzen der Säure mit HCl und $KClO_3$ im verschlossenen Rohr bei 100° verliert sie Brom und geht in Chlorbenzoësäure über. Dichlorbenzoësäure kann aber auf diese Weise erhalten werden. Setzt man trocknes brombenzoësaures Silber der Einwirkung von Brom-

dämpfen aus, so erhält man nach dem Auflösen der Säure durch heisses Wasser wieder Monobrombenzoësänre. Es bildet sich bei der Reaction ein Gas, O oder Br_2O nnd das entstandene Anhydrid zersetzt sich später wieder mit Wasser.

$$2C_7H_4BrAgO_2 + 2Br_2 = (C_7H_4BrO)_2O + 2AgBr + Br.O.$$

Tribrombenzoësäure bildet sich ans der Monobromsäure durch weitere Einwirkung von Brom bei etwa 140 - 160°. Die vollständige Umwandlung in diese Säure ist schwer zu erreichen, man kann sie jedoch dadurch isoliren, dass man das Säuregemisch in einer siedenden Lösung von essigsaurem Natron löst, beim Erkalten scheidet sich ein Theil der Säure aus, während ein anderer Theil und zwar ein um so grösserer Theil gelöst bleibt, als die Sänre noch Monobrombenzoësäure oder schon gebildete Pentabromsäure enthält.

$C_7H_3Br_3O_2$ krystallisirt stets in feinen zu Büscheln vereinigten Nadeln, in siedendem Wasser löst sie sich kaum, leichter in verdünntem Alkohol oder siedendem Benzol. Die Nadeln haben starken Seidenglanz und schmelzen bei 234—235°. Eine Beimengung einer andern gebromten Sänre erniedrigt jedoch den Schmelzpunct bis unter 100°. Die Salze der Tribrombenzoësäure sind in Nadeln krystallisirt und schwer löslich.

$C_7H_2Br_3NH_4O_2$, feine, schwer lösliche Nadeln, kaum von der Säure im Habitus zu unterscheiden.

Die Kalium- und Natrinmsalze sind ebenfalls in Nadeln krystallisirt und namentlich im Ueberschuss der Aetzlaugen sehr schwer löslich.

$(C_7H_2Br_3O_2)_2Ca + 5H_2O$, lange, feine Nadeln, in siedendem Wasser wenig, leichter in verdünntem Alkohol löslich, verliert das Krystallwasser leicht beim Erhitzen. Die Tribrombenzoësäure ist die beständigste von den Bromsubstitutionsproducten der Benzoësäure. Aus siedender Salpetersäure kann sie unverändert umkrystallisirt werden und mit Aetzkali ohne Zersetzung geschmolzen werden. Beim längern Erhitzen der Säure mit HCl und $KClO_3$ im zugeschmolzenen Rohr wird alles Brom durch Chlor substituirt, indem Trichlorbenzoësäure entsteht, deren Kalksalz in feinen Nadeln krystallisirt nnd $(C_7H_2Cl_3O_2)Ca + 4H_2O$ ist. $C_7H_2Br_3AgO_2$ Bromdämpfen ausgesetzt giebt schliesslich auch wieder Tribrombenzoësäure.

Pentabrombenzoësäure $C_7HBr_5O_2$ bildet sich nur schwierig aus der reinen $C_7H_3Br_3O_2$, diese widersteht noch bei 200° der Einwirkung des Broms. Erst bei längerem Erhitzen bei noch höherer Temperatur geht eine weitere Substitution vor sich, es wird hierbei jedoch ein grosser Theil der Säure unter Kohlensäureentwicklung in Pentabrombenzol verwandelt. Eine kleine Menge von Pentabrombenzoësäure bildet sich jedoch stets schon bei der Darstellung der Tribromsäure, lässt sich aber nur sehr schwierig von dieser trennen. Wenn schon ein grosser Theil der Säure zerstört ist, giebt der Rest mit Ammoniak ausgezogen ein durch Krystallisation zu reinigendes Ammoniaksalz.

Dem äusseren Habitus nach gleicht die Pentabrombenzoësäure ganz der sublimirten Benzoësäure. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in dünnen Blättchen oder langen breiten Nadeln, in siedendem Wasser ist sie fast unlöslich. In kochendem Benzol löst sie sich schwierig unter schwacher Färbung der Lösung, beim Erkalten scheidet sie sich nur langsam in grösseren derben Nadeln ab, welche dann auch stets etwas gefärbt sind. Auch aus Alkohol kann sie bei sehr langsamer Verdunstung desselben in wohl ausgebildeten Krystallindividuen erhalten werden. Der Schmelzpunct der Pentabrombenzoësäure ist genau derselbe als der der Tribrombenzoësäure, 234—235°. Beim Schmelzen findet eine geringe Bräunung der Masse statt.

Die Salze dieser Säure sind sämmtlich schwer löslich. $C_7Br_5NH_4O_2$, glänzende Blättchen, dem Leucin sehr ähnlich, Kalium- und Natriumsalz sind ebenfalls in flachen Formen krystallisirt.

$(C_7Br_5O_2)_2Ca + 6H_2O$ wird aus verdünntem Alkohol in starkglänzenden Schüppchen krystallisirt erhalten. Pentabrombenzoësäure wird beim Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natron im zugeschmolzenen Rohr schon bei 140—150° zersetzt, es bildet sich eine in Nadeln krystallisirende, Eisenchlorid bläuende Säure, ohne Zweifel Tetrabromsalicylsäure. Bei höherer Temperatur tritt bei dieser Reaction Kohlensäure aus, indem sich diese Säure weiter zersetzt.

Ueber die Constitution einiger Zimmtsäurederivate. Von C. Glaser. — In einer kürzlich erschienenen Abhandlung („Ueber die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe" Braunschweig bei Vieweg u. Sohn 1869) bespricht Kolbe verschiedene Verbindungen, die in directer Beziehung zu dem *Acetenylbenzol* stehen, über dessen Constitution und Bildungsweisen ich mich in obiger Mittheilung ausgesprochen habe. Kolbe macht unter Anderem in dieser Schrift darauf aufmerksam, dass es eine Säure geben müsse, die beim Erhitzen mit Natronkalk in Kohlensäure und Acetylen zerfallen werde. Ich erlaube mir darauf hinzuweisen, dass die oben erwähnte *Phenylpropiolsäure*, als durch Substitution von (C_6H_5) an Stelle eines Atoms H, dieser noch unbekannten Säure entstanden gedacht werden kann. — Für diese unbekannte Säure, die aus dem Bibromadditionsproducte der Acrylsäure ebenso entstehen wird, wie die *Phenylpropiolsäure* aus der *Phenylacrylsäure* (Zimmtsäure) möchte ich den Namen Propiolsäure in Vorschlag bringen. Dieselbe würde mit der Acrylsäure und Propionsäure eine ebenso natürliche Reihe bilden, wie die Phenylderivate dieser Säuren, die mit Leichtigkeit in einander übergeführt werden können. Ich suche diese Beziehungen durch folgende Formeln zu veranschaulichen:

$H_3C{-}CH_2.CO_2H$	$H_2C{=}CH.CO_2H$	$HC{\equiv}C.CO_2H$
(Propionsäure)	(Acrylsäure)	(Propiolsäure)
$C_6H_5.H_2C{-}CH_2.CO_2H$	$C_6H_5.HC{=}CH.CO_2H$	$C_6H_5.C{\equiv}C.CO_2H$
(Phenylpropionsäure) (Hydrozimmtsäure)	(Phenylacrylsäure) (Zimmtsäure)	(Phenylpropiolsäure)

Wenn ich nun Kolbe richtig verstanden habe, so würde er die drei letzten Säuren folgendermassen formuliren:

$$\left.\begin{array}{r}CH\\CH\\CH\\C_2H_5\\H\end{array}\right\}C_3\,[\mathbf{CO}].OH \qquad \left.\begin{array}{r}CH\\CH\\CH\\C_2H_3\\H\end{array}\right\}C_3.[\mathbf{CO}].OH \qquad \left.\begin{array}{r}CH\\CH\\CH\\C_2H\\H\end{array}\right\}C_3.[\mathbf{CO}].OH$$

Hydrozimmtsäure (Aethylbenzoesäure) — Zimmtsäure (Vinylbenzoesäure) — Phenylpropiolsäure (Acetenylbenzoesäure)

d. h. diese drei Säuren wären substituirte Benzoësäuren; — Benzoësäuren, in denen ein Atom Wasserstoff durch die einwerthigen Radicale Aethyl, Vinyl oder Acetenyl ersetzt ist. Ohne die sonstigen theoretischen Ansichten K o l b e's weiter discutiren zu wollen, scheint mir diese Auffassungsweise der betreffenden Verbindungen mit den vorliegenden Thatsachen nicht im Einklange zu stehen. Alle drei Säuren liefern nämlich bei der Oxydation Benzaldehyd und Benzoësäure; nach der K o l b e'schen Anschauungsweise müsste aber durch Oxydation eine *Dicarbonsäure* von folgender Constitution aus allen drei Säuren entstehen:

$$\left.\begin{array}{r}CH\\CH\\CH\\H\end{array}\right\}C_3.\left[\begin{array}{l}\mathbf{CO}\\\mathbf{CO}\end{array}\right]\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}.$$

Diesem Verhalten Rechnung tragend müsste K o l b e z. B. die erste der drei Säuren folgendermassen schreiben:

$$\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}C_6H_5\\H_2\end{array}\right\}C\\H\\H\end{array}\right\}C.[\mathbf{CO}].OH.$$

Die von m i r gegebenen Bildungsweisen des Acetenylbenzols lassen sich allerdings auch mittelst der von K o l b e angenommenen Formeln leicht erklären; man hätte:

$$\underset{\text{Phenylpropiolsäure}}{\left.\begin{array}{r}CH\\CH\\CH\\C_2H\\H\end{array}\right\}C_3\,[\mathbf{CO}].OH} = CO_2 + \underset{\text{Acetenylbenzol}}{\left.\begin{array}{r}CH\\CH\\CH\\C_2H\\H_2\end{array}\right\}C_3}.$$

und ferner:

$$\underset{\text{Styrolbromür}}{\left.\begin{array}{r}CH\\CH\\CH\\C_2H_3Br_2\\H_2\end{array}\right\}\mathbf{C}_3} = 2HBr + \underset{\text{Acetenylbenzol.}}{\left.\begin{array}{r}CH\\CH\\CH\\C_2H\\H_2\end{array}\right\}\mathbf{C}_3}.$$

Dagegen ist es mir unverständlich, wie K o l b e eine andere sehr interessante Entstehungsweise des Acetenylbenzols, die von F r i e d e l aufgefunden wurde (Compt. rend. 24. Dec. 1868), mit seinen Formeln erklären würde. F r i e d e l hat das Methylaceton der Benzoësäure in ein Bichlorid übergeführt, aus welchem er durch Entziehung von zwei Molecülen HCl das Acetenylbenzol erhielt. Die beiden ersten Verbindungen wären nach K o l b e s Formulirung:

$$\left.\begin{array}{r}CH\\CH\\CH\\CH_3\\H\end{array}\right\}C_3[\mathbf{CO}] \quad\text{und}\quad \left.\begin{array}{r}CH\\CH\\CH\\CH_3\\H\end{array}\right\}C_3.CCl_2.$$

Schwer verständlich ist mir aber die Umwandlung dieses Chlorürs in Acetenylbenzol:

$$\left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ C_2H \\ H \end{matrix}\right\} C_3$$

Nach der von mir acceptirten Anschauungsweise erklärt sich auch die von Friedel beobachtete Bildung des Acetenylbenzols mit Leichtigkeit:

$C_6H_5.CO.CH_3$ $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ $C_6H_5.C \equiv CH$.

Es würde mich zu weit führen, die von Kolbe gegebene *Benzolformel* anzugreifen. Ich halte meinerseits die Lehre von der Verkettung der Atome, namentlich in ihrer Anwendung auf die Constitution der aromatischen Verbindungen, für eine der wichtigsten Errungenschaften der neueren Chemie und auch die Gegner dieser Lehre werden zugestehen müssen, dass die praktischen Resultate, die an der Hand dieser schönen Hypothese gefunden wurden, erheblich zum Fortschritte der Wissenschaft beigetragen haben.

Völlig unverständlich ist es mir, dass Kolbe, der durch seine zahlreichen schönen Untersuchungen die organische Chemie in so hohem Grade gefördert hat, noch heute auf dem Standpunct von Berzelius zu stehen vermeint und folgende Sätze als Leitfäden bei seinen theoretischen Betrachtungen hervorhebt: „dass die in der unorganischen Chemie gemachten Erfahrungen zur Erklärung der Zusammensetzungsweise der organischen Verbindungen benutzt werden müssen", und „dass die organischen Verbindungen durch Substitutionsprocesse aus den unorganischen Verbindungen sich ableiten".

Die Geschichte der Wissenschaft lehrt uns nun, dass erhebliche Fortschritte in der Chemie auf beide Theile derselben wechselseitige Anwendung fanden. Darüber ist aber wohl kein Zweifel möglich, dass alle chemischen Elemente denselben allgemeinen Gesetzen folgen, und da wir seit Berzelius unsere Anschauungen über die Verbindungsverhältnisse des Kohlenstoffs bedeutend erweitert haben, den immensen Fortschritten in diesem Theile der Chemie folgend, so geben uns heute die Erfahrungen aus dem Gebiete der organischen Chemie in vielen Fällen den Schlüssel zur Erklärung complicirterer unorganischer Verbindungen. Die organische Chemie steht jetzt auf eignen Füssen und vermag der älteren Schwester heute reichlich zurückzuzahlen, was sie vor Jahren von ihr entlehnte.

Ueber die pyrogene Bildung des Acetylens der Benzolreihe. Von M. Berthelot. — Die von Glaser in der vorstehenden Abhandlung (S. 97) ausgesprochene Vermuthung hat sich bestätigt. Der Verf. hat in allen seinen Proben von Styrol, welches durch Glühhitze dargestellt war mit ammoniakalischem Kupferchlorür und ammoniakalischem salpetersaurem Silber die von Glaser beschriebenen gelben und weissen Niederschläge erhalten. Das Acetenylbenzol wurde nachgewiesen 1. im Styrol, welches im Wasserstoffstrome bei Rothgluth erhitzt war, 2. in dem aus Benzol und Aethylen dargestellten Styrol, 3. in dem durch Zersetzung von Aethylbenzol in der Hitze erhaltenen Styrol, 4. im Styrol, welches aus Zimmtöl bei Rothglühhitze erhalten war. Das natürliche Styrol aus Storax und das durch trockne Destillation zimmtsaurer Salze bereitete enthält dagegen keine Spur von dem neuen Kohlenwasserstoff. Beim Erhitzen von Benzol und Toluol für sich bildet derselbe sich nicht in nachweisbarer Menge, dagegen entsteht eine kleine Menge davon, wenn man Xylol durch eine rothglühende Röhre leitet. Im Steinkohlentheer konnte der Verf. das Acetenylbenzol nicht auffinden. (Compt. rend. 67, 952.)

Ueber eine Methode zur Darstellung von metallischem Molybdän und Chrom. Von J. Eneu Loughlin. — Ein Gemisch von 1 Thl. reiner

Molybdänsäure und $1^1/_2$ Th. Cyankalium wird in einen Porzellantiegel gebracht, dieser, nachdem der Deckel verkittet worden, in einen grösseren Tiegel gesetzt, der Zwischenraum mit gepulverter Thierkohle ausgefüllt und darauf das Ganze etwa 12 Minuten der Weissglühhitze ausgesetzt. Nach dem Erkalten ist das Innere des Porzellantiegels mit einem glänzenden silberweissen Metall überzogen, dessen spec. Gewicht = 8,56 war und welches von Salzsäure nicht, von Salpetersäure aber mit grosser Heftigkeit angegriffen wurde. Die Analyse zeigte, dass es 98,7 Proc. reines Molybdän und 1,3 Proc. Verunreinigungen wie Kieselsäure, Kohlenstoff u. s. w. enthielt. Wendet man anstatt der Molybdänsäure Chromoxyd an, so erhält man metallisches Chrom von 6,2 spec. Gewicht. Die besten Resultate erzielt man, wenn man ein Gemisch von Cyankalium und Thierkohle anwendet.

(Sill. Am. J. July 1868.)

Zur Bestimmung der Alkalimetalle in ihren Verbindungen mit organischen Säuren. Von Dr. H. Kämmerer. — Die Bestimmung der Alkalien in organischen Verbindungen durch einfaches Glühen im Platintiegel ist nicht genau, weil die entstehenden kohlensauren Salze bei der nöthigen Temperatur zu sehr verflüchtigt werden. Die verschiedenen anderen Methoden, Glühen mit Schwefelsäure, Quecksilberoxyd u. s. w. gaben dem Verf. keine genügenden Resultate. H. Rose empfiehlt die verkohlte Masse mit salpetersaurem Ammonium zu erwärmen und die dadurch erhaltenen salpeter- oder salpetrigsauren Salze durch Erhitzen mit Chlorammonium oder Ammoniumsulfat in wägbare Form zu bringen. Auch diese Methode genügt dem Verf. nicht, das Gemenge von salpetersaurem, salpetrigsaurem oder freiem Alkali greift den Platintiegel zu sehr an. Sehr gute Resultate erhielt der Verf, als er die verkohlte Masse zuerst mit schwefelsaurem Ammonium glühte und die so erhaltenen Sulfate mit salpetersaurem Ammonium von der Kohle befreite. — Kämmerer suchte diese Methode zur Analyse eines sauren äpfelsauren Kaliums. Aepfelsäure, die zur Hälfte mit kohlensaurem Kalium neutralisirt ist, giebt beim Eindampfen luftbeständige Krystalle von der Zusammensetzung $2\,KaC_4H_5O_5 + 3^1/_2H_2O$. (C = 12 u. s. w.)

(Z. analyt. Chem. 1868, 221.)

Ueber Kohlenwasserstoffe. Von J. Fritzsche. — 1. Die Darstellung des Reactifs geschieht in folgender Art: 500 Cc. Salpetersäure von 1,38 bis 1,40 spec. Gew. werden mit 2500 Cc. Wasser verdünnt, das Gemisch auf + 90° C. erhitzt und in dasselbe eine beliebige Menge (bis 15 Grm.) $C_{14}H_{10}$ eingetragen, worauf das Ganze ununterbrochen stark umgeschüttelt wird, bis sich der Kohlenwasserstoff gänzlich in eine flockige Masse verwandelt hat, dann erhitzt man unter öfterem Umschütteln zum Kochen. Hat die Bildung rother Dämpfe aufgehört, so lässt man erst noch eine kleine Weile kochen und filtrirt dann unmittelbar ab. Man erhält dann auf dem Filter eine sehr lockere, strohgelbe Verbindung, welche sich unter dem Mikroskope als ein Haufwerk von feinen Nadeln und zarten Blättchen erweist, und welche gewöhnlich 30 Proc. an Gewicht mehr beträgt als der angewendete Kohlenwasserstoff. Die abfiltrirte, gelbe Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten und setzt eine kleine Menge eines dunkelgelben Niederschlages ab. Die auch von dieser Ausscheidung abfiltrirte Flüssigkeit kann ohne Zusatz neuer Säure noch mehrere Male zur Darstellung neuer Mengen der obigen Verbindung benutzt werden. Die so erhaltene feste Verbindung besteht der Hauptmasse nach aus einem Oxyproducte und einem Nitroproducte; letzteres ist das neue Reactif. Zur Trennung der 2 Verbindungen löst man einen Gewichtstheil des Rohproductes in 1000 Raumtheilen 95 proc. Alkohols durch Kochen auf, also einen Gramm in einem Liter, und lässt die nöthigenfalls filtrirte Auflösung erkalten, wobei sehr bald eine durch Ausscheidung von sehr feinen Flittern des Reactifs hervorgebrachte Trübung der Flüssigkeit eintritt. Man filtrirt am besten dann, wenn die Temperatur

der Flüssigkeit noch einige Grade höher als die des Zimmers ist, und erhält dann eine 35—45 Proc. vom angewendeten Kohlenwasserstoff betragende ziemlich reine Menge Reactif. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzt sich bei weiterem Erkalten und Stehen noch etwas Reactif ab, das aber gewöhnlich durch Nadeln von Oxyproduct verunreinigt ist. Beim Abdestilliren der abermals filtrirten Flüssigkeit erhält man das in Alkohol leichter als das Reactif lösliche Oxyproduct, mit nur wenig Reactif verunreinigt, von dem man es dadurch trennen kann, dass man das Gemenge nach dem Trocknen in Steinkohlenöl auflöst. Beim Erkalten dieser Auflösung setzt sich zuerst nur Oxyproduct in nadelförmigen Krystallen ab, während das Reactif entweder auch nach dem Erkalten gelöst bleibt, oder, wenn das Gemenge zu viel davon enthielt, erst später sich ebenfalls ausscheidet. Aus der Lösung in Steinkohlenöl, wozu ein bei ungefähr + 120° C. siedendes Oel sich sehr gut eignet, kann man das Reactif, wenn sie nicht zu wenig davon enthält, durch Zusatz von Alkohol fällen, da es in einem Gemisch beider Flüssigkeiten weniger löslich ist, als in dem Oele allein. Man kann auch das Rohproduct gleich in Steinkohlenöl lösen und aus der Lösung nach dem Absetzen des Oxyproductes das Reactif durch Alkohol fällen, wozu man ungefähr 2 Theile des letzteren auf 1 Theil Lösung bedarf. Trifft man den Zeitpunct richtig, wenn sich kein Oxyproduct mehr ausscheidet, so erhält man ein in mehr oder weniger gewundenen Blättchen sich ausscheidendes reines Product.

Das Reactif enthält oft eine schwer zu entfernende Beimengung, den durch die Einwirkung des directen Sonnenlichtes auf Lösungen des Körpers $C_{14}H_{10}$ entstehenden Parakörper nämlich. Wenn man nicht einen von diesem Parakörper freien Kohlenwasserstoff anwendet, so geht der Parakörper fast immer mit in das Reactif über. Ausserdem kann das Reactif noch durch eine andere Verbindung verunreinigt sein. Man reinigt es, indem man es mit einem Kohlenwasserstoffe verbindet und aus einer solchen, durch das Mikroskop als rein erkannten Verbindung wieder abscheidet.

Im Allgemeinen bilden sich die Verbindungen des Reactifs mit den Kohlenwasserstoffen ziemlich leicht, allein mit dem Umkrystallisiren derselben hat es seine Schwierigkeiten. Sie bedürfen, wie es scheint, eines Ueberschusses des Kohlenwasserstoffes zu ihrer Bildung, denn wenn man reine Verbindungen umkrystallisiren will, erhält man oft Gemenge von Reactif und Verbindung, so dass also Kohlenwasserstoff in der Mutterlauge unverbunden zurückgeblieben ist, andererseits sind die Verbindungen mit dem Reactif häufig sehr beständig. Zur Darstellung des Reactifs in zur Analyse hinreichend reinem Zustande hat Verf. sich einer Verbindung bedient, welche aus einem bei + 193° C. erstarrenden Kohlenwasserstoffe erhalten worden war. Kocht man diese, in dunkelbraunrothen Blättern krystallisirte Verbindung anhaltend mit 95 proc. Alkohol, so sieht man ihre Farbe nach und nach verschwinden und durch das Mikroskop erkennt man, dass dies auf einer allmäligen Bildung gut ausgebildeter quadratischer Tafeln von schwach röthlicher Farbe beruht, welche endlich nach hinreichend langem Kochen allein ungelöst zurückbleiben. Man muss nun durch ein heisses Filter filtriren, denn die Lösung setzt beim Erkalten sehr rasch eine kleine Menge eines in blauvioletten Nadeln sich ausscheidenden Körpers ab, und nachdem man mit heissem Alkohol ausgewaschen hat, bleibt auf dem Filter das reine Reactif als pulverförmiger, aus mikroskopischen quadratischen Tafeln bestehender Körper zurück. Es krystallisirt aus Steinkohlenöl in langen, sehr brüchigen Nadeln oder in flachen nadelförmigen Blättern und hat die Formel $C_{14}H_6N_2O_6$.

Diese Formel aber hat schon Anderson (Transactions of the Royal Society of Edinburgh 22, 686) für eine Binitroxanthracen genannte *andere* Verbindung aufgestellt.

2. Mit $C_{14}H_{10}$ giebt das Reactif eine Verbindung, $C_{28}H_{16}N_2O_6 = C_{14}H_{10}.C_{14}H_4(NO_2)_2O_2$, von prachtvoll violetter Farbe, welche in rhombischen Blättern krystallisirt. Man erhält sie, wenn man 9 Theile des Reactifs und 10 Theile des Kohlenwasserstoffs in 100 Th. Steinkohlenöls löst, und die

durch ein heisses Filter heiss filtrirte Flüssigkeit erkalten lässt: die Ausbeute beträgt dann ungefähr 25 Proc. mehr als das angewendete Reactif.

3. Mit Stilben giebt das Reactif eine in orangerothen Blättchen krystallisirende Verbindung, $C_{14}H_{12}.C_{12}H_{6}(NO_2)_3O_2$. Das Reactif verbindet sich also mit Kohlenwasserstoffen, ebenso wie die Pikrinsäure, zu gleichen Mischungsgewichten. Eine Verbindung von 1 Mgrm. Kohlenwasserstoff auf 2 Mgrm. Pikrinsäure, wie sie Limprecht von seinem künstlichen Anthracen beschrieben hat, konnte der Verf. *nicht* erhalten.

4. Der Verf. führt an, dass eine von Troost ausgeführte Dampfdichtebestimmung von $C_{14}H_{10}$ die Zahl 6,3, ber. 6,145, ergab.

5. In einem bei 150° siedendem Oel von Coupier in Passy wurde vom Verf. auf 4 Th. desselben 1 Th. rohe Pikrinsäure, so wie sie in der Fabrik von John Casthelaz für den Handel bereitet wird, heiss gelöst, und nachdem die in der Säure vorhandenen Unreinigkeiten, zu denen auch eine kleine Menge einer wässerigen Flüssigkeit gehörte, sich zu Boden gesetzt hatten, die heisse Lösung klar abgegossen und in einem grossen Glasgefässe in der Zimmertemperatur der Krystallisation überlassen. Am andern Tage war fast die ganze Flüssigkeit mit nadelförmigen Krystallen erfüllt, welche zuerst auf einem Leinentuche gesammelt und in einer Presse möglichst von anhängender Oellösung befreit, dann aber zwischen mehrmals erneutem Fliesspapier ohne Anwendung von Wärme weiter getrocknet wurden. Man erhielt 8,5 Kilo trockner Verbindung, von welcher je 800 Grm. in einem Platinkessel mit der nöthigen Menge Wasser und Aetzammoniak übergossen der Destillation unterworfen wurden. Dabei ging zuerst eine ölartige, in Wasser zu Boden sinkende Verbindung über, bald aber erstarrte dieses ölartige Destillat und sein Schmelzpunct stieg fortwährend, so dass das Kühlrohr warm erhalten werden musste, um nicht verstopft zu werden. Als nur noch reine Wasserdämpfe übergingen, wurde die Lösung des pikrinsauren Ammoniaks noch heiss in verdünnte Schwefelsäure gegossen und nach dem Erkalten die Pikrinsäure durch Filtriren, Auswaschen mit eiskaltem Wasser und Trocknen wiedergewonnen, um wieder von Neuem angewendet zu werden. Das Gemenge von festem Naphtalin mit einer Auflösung desselben in Oel gab bei der sogleich anzuführenden Behandlung noch über 600 Grm. trockues Naphtalin und mehr als doppelt so viel Oel. Es wurde durch ein leinenes Tuch geseiht, und der auf demselben bleibende Krystallbrei in einer Presse stark ausgepresst, dass flüssige Product aber einer Temperatur von mehreren Graden unter 0° der Ruhe überlassen, wobei es zu einer teigigen Masse gestand. Diese wurde bei derselben Temperatur auf ein Filter gebracht und der darauf zurückbleibende Krystallbrei abermals gepresst, das Flüssige aber, welches noch immer viel Naphtalin aufgelöst enthielt, der Destillation mit Wasser unterworfen. Da der ölartige Körper viel leichter mit den Wasserdämpfen übergeht als das Naphtalin, so kann man die beiden Verbindungen auf diese Weise, einigermassen wenigstens, von einander trennen. Eine weitere Trennung geschah, indem das naphtalinhaltige Oel in einer Retorte im Chlorcalciumbade erhitzt wurde, während man mittelst eines bis auf den Boden reichenden Rohres einen Luftstrom durchleitete; das Kühlrohr war mit einer kaltmachenden Mischung umgeben, damit nur das nicht erstarrende Oel in den Recipienten übergehe, und die Temperatur des Bades wurde bis auf 150° C. und höher gesteigert. Auf diese Weise gingen, namentlich in der ersten Hälfte der Destillation, nur Spuren von Naphtalin mit über[1]).

Leichter frei von Naphtalin als aus der ersten Krystallisation der pikrinsauren Verbindung erhält man den ölartigen Körper aus den folgenden Krystallisationen, wenn nöthig nach Zusatz von Pikrinsäure.

1) Einen Naphtalingehalt erkennt man sehr leicht, wenn man einen Tropfen des Oeles auf einer Glasplatte ausbreitet und einige Zeit an der Luft liegen lässt; dabei verflüchtigt sich das Oel ziemlich leicht, während das viel mehr Zeit zur Verflüchtigung bedürfende Naphtalin krystallinisch zurückbleibt.

Das auf diese Weise erhaltene naphtalinfreie Oel verhält sich in jeder Hinsicht wie ein Gemenge aus wenigstens zwei verschiedenen Verbindungen, denn es besitzt keinen unveränderlichen Siedepunct, und gleichzeitig mit diesem steigt bei der Destillation auch das spec. Gewicht des Destillats. Aus diesem Gemenge lässt sich nun durch sorgfältige fractionirte Destillation ein Oel abscheiden, welches durch seinen hohen Siedepunct (+ 178—180° C.) und sein hohes spec. Gewicht (1,01 bei + 20° C.) besonders bemerkenswerth ist.

6. Verf. kaufte in der Fabrik von Coupier noch 84 Kilo eines Oeles, welches bei + 125° C. zu sieden begann, sich aber bei der Destillation ebenfalls als ein Gemenge zu erkennen gab. Gegen Pikrinsäure verhielt sich dieses Oel eigenthümlich, denn während die früher vom Verf. damit bearbeiteten Oele beim Zusammenbringen mit geringen Mengen von Pikrinsäure klar blieben, indem nur eine einfache Auflösung stattfand, trat hier zuerst sofort eine Trübung ein, und unmittelbar darauf eine Ausscheidung eines gelben, sehr voluminösen Niederschlages, welcher aus feinen mikroskopischen Nadeln oder haarförmigen, gekrümmten und gewundenen Krystallisationen bestand. Dieses Verhalten hat in einem Alkaloidgehalte des Oeles seinen Grund.

Von dem von Alkaloid befreiten Oele wurden 42 Kilo in Arbeit genommen und nachdem darin 10,5 Kilo Pikrinsäure heiss gelöst worden waren, die noch warme Lösng im Hofe des Laboratoriums der Winterkälte ausgesetzt. Der Verf. erhielt aus demselben nach dem Kochen mit Pikrinsäure bei niederer Temperatur grosse Mengen sehr schön ausgebildeter Krystalle, die von Kokscharoff gemessen worden sind.

Die einzelnen Mengen des aus allen diesen verschiedenen Krystallisationen abgeschiedenen Kohlenwasserstoffes waren untereinander fast vollkommen gleich; sie besassen ein fast gleiches spec. Gewicht, welches nur zwischen 0,863 und 0,866 schwankte, und ebenso einen fast gleichen Kochpunct, welcher bei den ersten Mengen nur um wenige Grade höher war. So begann z. B. die zweite Menge der ersten Reihe bei + 127° C. zu sieden, die letzte Menge der zweiten Reihe dagegen schon bei + 125° C.; bei allen aber war der Kochpunct nicht stetig, sondern stieg allmälig bis gegen + 140° C., so dass auch dieses Oel also ein Gemenge ist. Verf. hat einige Versuche über das Verhalten des im Handel vorkommenden Toluols, Xylols und Cumols gegen Pikrinsäure angestellt.

Das Toluol von Coupier, das Xylol von Coupier und Coblenz und das Cumol von Coblenz enthielten ein Alkaloid. Aus gereinigten Kohlenwasserstoffen lassen sich mit Pikrinsäure Verbindungen darstellen mit sehr verschieden und oft nicht stetig siedenden Kohlenwasserstoffen.

Von H. Rose hatte Verf. im Jahre 1862 kleine Mengen von Retinyl und Retinol erhalten, welche ihm seiner Zeit von den Entdeckern dieser Verbindung mitgetheilt worden waren. Verf. hat in 5 Grm. Retinyl 1 Grm. Pikrinsäure gelöst und daraus 0,7 Grm. nadelförmige Verbindung erhalten, welche beim Destilliren mit Ammoniak und Wasser 0,2 Grm. Naphtalin ohne alles flüssige Product gaben. Bei nochmaligem Auflösen von Pikrinsäure in der nachgebliebenen Lösung bildeten sich nur Pikrinsäurekrystalle. Die Auflösung von 1 Grm. Pikrinsäure in 5 Grm. Retinol erstarrte beim Erkalten fast vollständig durch die Bildung nadelförmiger Krystalle, von denen 1,39 Grm. erhalten wurden, welche beim Destilliren mit Ammoniak und Wasser ein in der Kälte erstarrendes, aber bei + 45° C. vollkommen flüssiges Oel gaben. Als in der rückständigen Oellösung neue 0,5 Grm. Pikrinsäure gelöst wurden, erstarrte die Lösung beim Erkalten ebenfalls und lieferte 0,78 Grm. nadelförmiger Verbindung, aus welcher ein bei + 35° C. ganz flüssiges, bei niedriger Temperatur erstarrendes Oel erhalten wurde. Das Retinol enthielt also ausser Naphtalin auch ein schweres Oel.

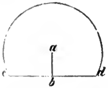
7. Im Vorhergehenden ist erwähnt, dass das leichte Oel und als Toluol verkauftes, aus der Fabrik von Coupier, ein Alkaloid enthält. Wird das Alkaloid mit Pikrinsäure dem Kohlenwasserstoff entzogen und aus dem so

erhaltenen krystallisirten Salz abgeschieden, so erhält man ein in Wasser lösliches, durch Aetzkali aber aus dieser Lösung abscheidbares, sehr stark riechendes ölartiges Alkaloid. Der Verf. benutzte 25 Grm. des Alkaloids um seinen Kochpunct ungefähr zwischen 95—109° fest zu stellen. Dies Alkaloid scheint hauptsächlich aus Cespitin zu bestehen.

(Akad. z. Petersburg [1868] 13, 143.)

Ueber das Auswaschen der Niederschläge. Von R. Bunsen. — Die Schnelligkeit des Filtrirens hängt unter übrigens gleichen Umständen von der Differenz ab, welche zwischen den Drucken an der unteren und oberen Fläche der filtrirenden Flüssigkeit herrscht. Diese bei Filtrationen nach dem üblichen Verfahren sehr geringe Differenz lässt sich vermittelst einer Wasserluftpumpe beinahe bis auf eine Atmosphäre steigern. Damit die Papierfilter aber unter einem solchen Druck nicht reissen, bringt man in die Glastrichter kleine, äusserst dünnwandige Platintrichter, an welchen das Filter bis in die äusserste Spitze des Trichterconus vollkommen anliegt. Die kleinen Platintrichter verfertigt man auf folgende Weise: In einen sorgfältig ausgewählten Glastrichter, dessen möglichst genau unter 60° geneigte Wandungen frei von Unebenheiten und Ausbauchungen sind, lackt man ein den Wänden genau anliegendes Filter von Schreibpapier an seinem obern Ende mit einigen Siegellacktropfen fest, tränkt dasselbe mit Oel und giesst es mit Gypsbrei aus, in den, so lange er noch flüssig ist, eine kleine Handhabe gesteckt wird. Nach einigen Stunden nimmt man den von dem geölten Papier umgebenen Gypsconus an der Handhabe heraus, steckt ihn, nachdem das Papier abermals aussen geölt wurde, in ein 4—5 Cm. hohes mit Gypsbrei ausgefülltes Tiegelchen, entfernt ihn nach dem Erhärten des Gypsbreies wieder und entfernt alles den Gypsgüssen anhängende Papier, nöthigenfalls durch Abreiben mit dem Finger. Man schneidet nun das in Fig 1 in natürlicher Grösse abgebildete Stück Platinblech, von dem 1 Quadratcentimeter ungefähr 0,154 Grm. wiegt, aus, macht in dasselbe den Einschnitt *ab*, macht das Platinblech durch Ausglühen weich, legt den massiven Gypsconus so an dasselbe, dass seine Spitze sich bei *a* befindet, drückt den Lappen *abd* der Gypsfläche genau an, wickelt den übrigen Theil des Blechs ebenfalls möglichst anschliessend um den Conus und vollendet die Form, indem man das Trichterchen nach abermaligem Ausglühen nochmals an den Gypsconus andrückt und dann in den Hohlconus fest eindrückt. Zeigt der Platintrichter in seiner Spitze keine Licht durchlassende Oeffnung, so ist er zu allen Zwecken brauchbar. Noch grössere Festigkeit kann man ihm geben, wenn man das übereinander liegende Platinblech an einer einzigen Stelle des Randes mit Gold und Borax aneinander löthet; verändert sich dabei die Gestalt etwas, so dreht man den Trichter nochmals in die Gypsform ein. Beim Gebrauch wird der Platintrichter in die Spitze des Glastrichters gebracht, das Papierfilter dann in gewöhnlicher Weise vollständig anliegend und frei von Luftblasen eingesetzt. Mit Flüssigkeit gefüllt, erträgt ein solches Filter den Druck einer Atmosphäre ohne zu zerreissen, während das Filtriren durchaus nicht gehemmt ist.

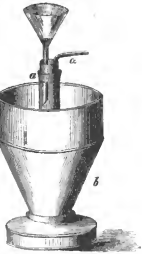
Fig. 1.



Zum Filtriren unter Druckdifferenz benutzt man Glaskolben, die bedeutend dickwandiger sind, als die gewöhnlichen Kochkolben, um durch den Luftdruck nicht zu zerbrechen. Der Kolben (Fig. 2, *a*) ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen geschlossen; durch die eine Durchbohrung wird der Trichter 5—8 Cm. tief mit seinem Stiel eingesteckt, durch die andere geht ein an beiden Seiten offenes, dicht unter dem Pfropfen mündendes Glasrohr, welches mit der Wasserluftpumpe verbunden wird. Den Filtrirkolben stellt man in den Becher (Fig. 2, *b*) von Blech oder Por-

cellan, dessen conische Verengung immer mit drei dicken abwärts laufenden Tuchstreifen oder Kautschuckklappen beklebt ist. Dies gestattet einerseits verschieden grosse Kolben gleich fest zu stellen, anderseits gewährt ein auf die Bechermündung gelegtes Tuch Schutz vor Explosionen, die durch unrichtige Handhabung des Apparates entstehen können.

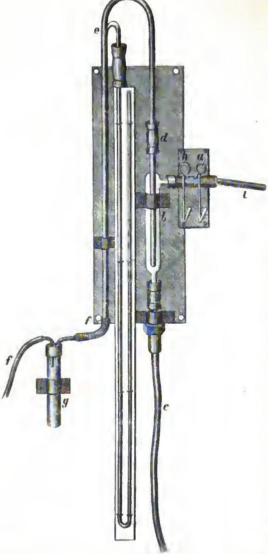
Fig. 2.



Zur Erzeugung der zum Filtriren erforderlichen Druckdifferenz wendet Verf. die nach dem Princip der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe construirte gläserne Wasserluftpumpe (Fig. 3) an, welche Verf. überhaupt für alle chemischen Zwecke am practischsten hält, bei denen eine Verdünnung auf 6—12 Mm. Quecksilberdruck genügt. Durch Oeffnen des Quetschhahns *a* gelangt das Wasser der Wasserleitung *l* in das erweiterte Glasgefäss *b* und fliesst durch das 8 Mm. weite Bleirohr *c* ab, welches auf den Boden eines 30 bis 40' entfernten 36' tiefen Senkloches geleitet ist. Das in das Gefäss *b* luftdicht eingeschmolzene Rohr *d* reicht bis in das untere Ende des Gefässes *b* und hat unten eine feine Oeffnung. Die obere Fortsetzung des Rohres *d* hat bei *e* ein Seitenrohr, an dem sich der Quecksilbermanometer befindet und ist bei *f* durch ein dickwandiges enges Kautschuckrohr mit dem Filterkolben verbunden. Zwischen letzterem und der Luftpumpe ist das kleine Glasgefäss *g* eingeschaltet, um darin, wenn mit heissem Wasser ausgewaschen wird, mit übergehende Wasserdämpfe zurückzuhalten. Alle Kautschuckverbindungen des Apparates sind *sehr* dickwandig und mit nur grashalmdicken Oeffnungen. Die ganze Vorrichtung ist auf ein in der Wand befestigtes Brett so angeschraubt, dass zwischen je zwei Kautschuckverbindungen niemals mehr als eine Anschraubung stattfindet, um zu verhindern, dass die Glasröhren durch Verziehen des Brettes sich spannen und zerbrechen. Lässt man das Wasser der Wasserleitung durch Oeffnen des Quetschhahns *a* bei *c* abfliessen, so saugt die mehr als 30' hohe hängend abfliessende Wassersäule die Luft aus der freien von Wasser umgebenen Oeffnung des Rohres *d* auf und führt sie in Form eines Strahls von Luftblasen mit sich. Bei voller Geschwindigkeit des Wasserabflusses erzeugt selbst eine 40' hohe Wassersäule keine erhebliche Luftverdünnung, weil die Reibung des Wassers an den Wänden des Bleirohrs wie ein Gegendruck wirkt. Der Wasserzufluss ist daher durch den zweiten Quetschhahn *h* ein für allemal so regulirt, dass diese Reibung durch langsameren Abfluss des Wassers hinlänglich verringert ist, um bei völliger Oeffnung des Hahnes *a* das Maximum der Luftverdünnung zu gestatten. Ein gut regulirter Apparat pumpt in kurzer Zeit beliebig grosse Gefässe bis zu dem Quecksilberdruck aus, welcher der der Temperatur des Wassers in der Wasserleitung entsprechenden Wasserdampftension gleich ist; bei den Luftpumpen im Laboratorium des Verf. beträgt dieser Druck im Winter circa 7 Mm., im Sommer 10 Mm. — Bei der Filtration wird das etwas zugespitzte Rohr *a* (Fig. 2) durch den Schlauch *f* (Fig. 3) mit der Luftpumpe verbunden, nachdem zuvor der Hahn *a* geöffnet und das Filter mit Flüssigkeit gefüllt wurde. Die über dem Niederschlag befindliche, aus dem Becherglas wie gewöhnlich zuerst aufgegossene klare Flüssigkeit läuft nach wenigen Augenblicken in einem continuirlichen Strahl ab, oft so schnell, dass man eilig nachgiessen muss, um das Filter stets gefüllt zu erhalten, was so viel als möglich geschehen muss. Es ist zu empfehlen, das Filter bis ein Mm. unter den Rand mit Niederschlag anzufüllen; letzterer wird bald durch den hohen Druck zu einer dünnen Lage

zusammengepresst und dabei von Sprüngen durchzogen. Sobald die Flüssigkeit abgetropft ist und die ersten Spuren der Sprünge sichtbar werden, ist der Niederschlag so fest an das Filter angesogen, dass er von vorsichtig zugegossenem Wasser nicht mehr aufgerührt wird. Man wascht aus, indem man nicht aus einer Spritzflasche, sondern aus einem kleinen Gefäss mit offenem Ausguss, Wasser vorsichtig von der Seite bis 1 Cm. hoch *über* den Filterrand zugiesst; eine bis vier Ausgiessungen vollenden die Auswaschung, nach welcher das Filter mit dem Niederschlag direct nach einem weiter unten beschriebenen Verfahren geglüht werden kann.

Fig. 3.

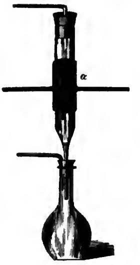


Aus einer Reihe von Versuchen, durch welche Verf. die bei der neuen Filtrirmethode erzielte Zeitersparniss beweist, theilen wir nur folgendes mit: Gleiche Mengen von Chromchloridlösung wurden mit Ammoniak gefällt, die Niederschläge darauf nach verschiedenen Methoden abfiltrirt. Nach der gewöhnlichen Methode konnte der Niederschlag gar nicht filtrirt werden, weil bei wiederholten Versuchen die Flüssigkeit bald trübe durchs Filter lief. Die Filtration mit Auswaschen des Niederschlags durch Decantation bis zur 50,000fachen Verdünnung der Mutterlauge erforderte 108' Zeit, und lieferte dabei 1050 Cc. Waschwasser. Das Filtriren und Auswaschen des Niederschlags mit Hülfe der Luftpumpe dagegen dauerte nur 12—14' und ergab dabei 39—41 Cc. Waschwasser. Dabei war die Auswaschung im letzteren Fall vollständiger, obwohl sie nur durch einen einzigen Aufguss von Waschwasser geschah; dass dies genügt, geht daraus

hervor, dass das Gewicht des durch einmaliges Aufgiessen ausgewaschenen Niederschlags nach dem Glühen 0,2439 Grm. betrug, während ein aus der nämlichen Menge Lösung gefällter, durch 5maliges Aufgiessen gewaschener Niederschlag 0,2435 Grm., also nur 0,4 Mgrm. weniger wog.

Es ist selbstverständlich, dass die geringen Mengen von Waschwasser, die bei dem neuen Verfahren erhalten werden, das zeitraubende Eindampfen bedeutend abkürzen oder ganz unnöthig machen. Eine weitere Zeitersparniss wird dadurch erzielt, dass ein mit Hülfe der Wasserluftpumpe ausgewaschener Niederschlag nach 1 bis 5 Minuten langem Verweilen auf dem Filter sogleich mit letzterem geglüht werden kann, wobei das Papier ohne Rauch, ohne Flamme und ohne Funkensprühen verbrennt, wenn man folgendermassen verfährt: die nicht mit dem Niederschlag in Berührung gekommene Hälfte des Filters wird um den in der andern Hälfte befindlichen Niederschlag in der Art fest herumgewickelt, dass der Niederschlag von einer 4—6fachen Lage reinen Papiers umgeben ist. Man bringt denselben in den schräg über der Lampe auf dem Drahtdreifuss liegenden Tiegel, drückt ihn mit dem Finger etwas auf der Tiegelfläche an, lehnt den Deckel in bekannter Weise an den Tiegelrand an und beginnt die Erhitzung, wo der Deckel den Rand des offenen Tiegels berührt. Bei richtiger Grösse und Stellung der Flamme verkohlt das Filter ruhig, ohne Flammen- und namhafte Rauchbildung. Schreitet die Verkohlung nicht mehr fort, so rückt man die Flamme etwas nach dem Boden des Tiegels hin; ist das Filter vollständig verkohlt, so bringt man den ganzen vom Niederschlag eingenommenen Theil des stets offen gehaltenen Tiegels zum starken Glühen, bis die Kohlenhülle weiss gebrannt ist; einzelne, etwa noch vorhandene dunkele Stellen in der Asche verschwinden bei kurzem Glühen vor der Glasbläserlampe.

Fig. 4.



Bei dem bisher unerlässlichen Aufrühren des Filterinhaltes wurde häufig das Papier beschädigt und dabei der Niederschlag mit abgespritzten Papierstreifen verunreinigt; bei dem neuen Verfahren gewinnen die Filter dagegen bedeutend an Dichte und Festigkeit, was namentlich das Uebertragen eines auf dem Filter gesammelten Niederschlags in ein anderes Gefäss sehr erleichtert. — Das Volumen voluminöser schleimiger Niederschläge schwindet beim Filtriren unter Druck sehr bedeutend; man kann daher bei weitem kleinere Filter anwenden. — Niederschläge oder krystallinische Ausscheidungen können leicht von syrupdicken Mutterlaugen getrennt werden; auf einem Filter von grobem grauem Löschpapier lässt sich der feste Zucker aus breiigem Honig als wenig gelblich gefärbte krümliche Substanz erhalten, die, nach einmaligem Umkrystalliren aus Weingeist blendend weisse Nadeln bildet.

Zur Filtration von Flüssigkeiten, die corrodirende Gase oder Dämpfe enthalten, benutzt Verf. die Filtrirvorrichtung (Fig. 4), die aus einem cylindrischen Gefäss besteht, in dessen schwach conisch zulaufendem unterem Theil sich ein 1 bis 2 Mm. dickes, mit biegsamem langfaserigem Asbest wasserdicht eingesetztes Scheibchen von *künstlichem* Bimsstein, wie die Handwerker ihn zum Poliren benutzen, befindet. Die Bimssteinscheibchen verfertigt man sich aus einem auf der Drehbank hergestellten Bimssteincylinder vom erforderlichen Durchmesser, den man mit einer feinen Handsäge auf der Unterlage (Fig. 5) zersägt; beim Sägen bewirkte Unebenheiten

beseitigt man mit einer groben Metallfeile. Um z. B. mittelst eines solchen Filters Krystalle von chemisch reiner Chromsäure zu gewinnen, versetzt man eine Lösung von 2 Th. Kaliumbichromat in 20 Th. Wasser mit 10 Th. concentrirter Schwefelsaure, bringt die nach 24 Stunden ausgeschiedenen zolllangen, fast demantglänzenden Nadeln von wasserfreier Chromsäure nach dem Abtropfen der Mutterlauge auf das Bimssteinfilter, wäscht sie mittelst der Wasserluftpumpe mit sehr wenig rauchender Salpetersäure, die keine Untersalpetersäure enthalten darf, aus, und trocknet sie, indem man mit der Wasserluftpumpe einen gut getrockneten Luftstrom durch die Röhre saugt, während die letztere mittelst der über dieselbe gesteckten Kupferblechhülse *a* durch eine oder zwei auf die Arme gehängte Lampen auf 60—80° erhitzt wird.

Fig. 5.



Zum Zweck der Filtrationen kann die Wasserluftpumpe ersetzt werden durch jeden Apparat, durch welchen eine Druckdifferenz von ca. 1/4 Atmosphäre hervorgebracht wird. Sehr geeignet — namentlich auch bei qualitativen Analysen — sind zwei gleich grosse, etwa 2—4 Liter fassende, dicht über dem Boden mit einem Hahn versehene Flaschen. Die beiden Hähne sind durch einen langen Kautschuckschlauch mit einander verbunden. Die eine Flasche wird mit Wasser gefüllt und möglichst hoch, z. B. auf das Repositorium eines Arbeitstisches gestellt, die andere ist leer und steht auf dem Boden. Der Hals der Flaschen ist geschlossen durch einen Kautschuckstöpsel, in dessen einziger Durchbohrung ein rechtwinklich gebogenes Glasrohr steckt; durch einen auf dies Glasrohr gesteckten Schlauch wird die obere Flasche mit dem Filtrirkolben verbunden. Lässt man dann durch geeignetes Oeffnen der Hähen das Wasser aus der oberen in die untere Flasche fliessen, so entsteht in ersterer die erforderliche Luftverdünnung. Ist das Wasser abgelaufen, so setzt man die volle Flasche an die Stelle der leeren und umgekehrt. — Selbst bei der durch diese einfache Vorrichtung bewirkten Druckdifferenz von 0,184 M. Quecksilberdruck wurde die oben erwähnte Menge von 0,2135 Grm. Chromoxyd durch einen einzigen Aufguss von 26 Cc. Waschwasser vollkommen ausgewaschen (Ann. Ch. Pharm. 148, 269.)

Ueber eine Modification der Silberprobirmethode auf nassem Wege. Von Stas. — Die Gay-Lussac'sche Methode der Silberbestimmung auf nassem Wege schliesst eine Fehlerquelle ein, welche abhängt von der Löslichkeit des Chlorsilbers in der Flüssigkeit, in welcher es sich bildet. Man kann aber diese Methode in ihrer ganzen Einfachheit beibehalten und braucht nur das Chlor durch Brom zu ersetzen, um die Ungenauigkeiten bei der Anwendung eines Chlorürs oder der Salzsäure vollständig verschwinden zu lassen. (Compt. rend. 67, 1107.)

Ueber die Temperatur der Flammen und ihr Verhältniss zum Druck. Von H. Sainte-Claire Deville. — Der Verf. tritt den Folgerungen, welche Frankland aus seinen Versuchen (diese Zeitschr. N. F. 4, 677) zieht, entgegen. Frankland selbst glaubt, dass die Ursache, weshalb die Flamme des Phosphors im Chlorgas nicht leuchtet, in der geringen Temperaturerhöhung liege, welche eine von einer so geringen Wärmeentwicklung begleitete Verbrennung hervorbringen muss. Nach des Verf. Ansicht ist dieses die wahre und die einzige Ursache. Wenn man in eine nicht leuchtende heisse Flamme, wie die eines Bunsen'schen Brenners, Kochsalz bringt, so erhält man ein wenig intensives monochromatisches Licht, welches vom Prisma nicht in ein Spectrum zerlegt wird, sondern nur eine Linie giebt. Erhöht man aber die Temperatur der Flamme z. B. durch Zuführung von

Sauerstoff, so nimmt der Glanz augenblicklich zu, die Anzahl der Strahlen vermehrt sich und man erhält in Folge davon ein viel vollständigeres Spectrum. Wenn man den Apparat von Debray anwendet, der bei spectroskopischen Beobachtungen eine Temperatur von 2500° ermöglicht, so erhält man ein ausgedehntes vollständiges Natriumspectrum. Dieselbe Beobachtung kann man machen, wenn man grosse Mengen von Natrium an der Luft oder im Sauerstoff verbrennt oder wenn man Lithium entzündet. Die Natriumflamme, welche gewöhnlich monochromatisch und gelb ist und die Lithiumflamme, welche gewöhnlich roth ist, werden dann beide weiss und enthalten alle Strahlen, oder wenn man will, alle glänzenden Linien von jeder Brechbarkeit. Die Flammen werden demnach leuchtend, wenn das Metall bei hoher Temperatur verbrennt. Ganz ähnlich ist die von Frankland beobachtete Thatsache. Die Strahlen in der Wasserstoffflamme nehmen an Zahl und Intensität zu, je mehr der auf das Gas ausgeübte Druck zunimmt. Kann man daraus wohl einen rationelleren Schluss ziehen, als dass die Temperatur der Flamme selbst mit der Zunahme des Druckes steigt? Der Verf. will später auf das Verfahren zurückkommen, wodurch die Wahrheit dieser Annahme bewiesen wird, vorläufig zeigt er nur, dass diese aus der Spectralanalyse abgeleiteten Betrachtungen sehr gut die beträchtliche Leuchtkraft des Arsenwasserstoffs erklären, für welche die Theorie von Davy nicht genügt, weil in der Flamme kein fester Körper vorhanden sein kann. Alle Gase geben, wenn sie verbrennen, Linien; sind diese zahlreich und glänzend, wovon die Ursache in der Natur der Substanzen selbst liegt, so ist es klar, dass die Flamme glänzender und um so leuchtender sein muss, je verschiedener die Brechbarkeit der Linien in ihrem Spectrum ist. Dieses ist eine Eigenschaft des Arsendampfes, welcher in der Flamme des verbrennenden Arsenwasserstoffs enthalten ist. Es scheint dem Verf. ganz unnöthig, um eine solche Thatsache zu erklären, die Dichtigkeit des Dampfes mit zu berücksichtigen, denn dass diese nicht von Bedeutung ist, zeigt schon die von Frankland selbst hervorgehobene Erscheinung beim Brennen von Phosphor im Chlorgas. — Die Leuchtkraft einer völlig gasförmigen Flamme ist demnach eine specifische Eigenschaft, die von der Bildung von Linien durch die in ihr enthaltenen Substanzen abhängt, sie ist ebenso unerklärlich, wie andere specifische Eigenschaften der Körper wie Dichte, Farbe u. s. w. Auch die Ansicht von Frankland in Bezug auf die Bildung sehr dichter Kohlenwasserstoffe in den gewöhnlichen Flammen, scheint dem Verf. wenig durch das Experiment bewiesen zu sein, denn es ist bekannt, dass alle diese Kohlenwasserstoffe sich schon bei den niedrigsten Temperaturen spalten in Wasserstoff und Kohlenstoff, der freilich Wasserstoff zurückhält, aber undurchsichtig ist. Der Verf. glaubt vielmehr, dass für diese Fälle die Theorie von Davy völlige Gültigkeit behält. Schliesslich macht der Verf. noch auf die Folgerungen aufmerksam, welche sich aus der Richtigkeit seiner obigen Ansichten ergeben müssten. Er will darauf später zurückkommen, sobald seine begonnenen Versuche beendigt sein werden. Zu diesen Versuchen unter erhöhtem Druck dient ein eigenes Laboratorium mit eisernen Wänden, die einen Druck von wenigstens drei Atmosphären aushalten. Ein solcher Druck ist wie der Versuch bei der Kehl'er Brücke bewiesen hat, ganz unschädlich für den Menschen. (Compt. rend. 67, 1089.)

Ueber eine neue Bildungsweise des Acetenylbenzols und über die Homologen des Acetylens. Von C. Friedel. — Der Verf. hat früher (Bull. soc. chim 1858, 3) gefunden, dass das gemischte Aceton Methyl-Benzoyl mit Phosphorchlorid ebenso wie die anderen Acetone, zwei Chlorverbindungen giebt, von denen die eine von alkoholischem Kali leicht angegriffen und in die andere übergeführt wird. Es lag die Vermuthung nahe, dass man auf dieselbe Weise, wie man aus dem Acetonchlorid $C_3H_6Cl_2$ gechlortes Propylen und bei 120° Allylen erhält, aus dem Chlorid des Methyl-Benzoyls Acetenylbenzol erhalten würde

C_6H_5,CO,CH_3	C_6H_5,CCl_2,CH_3	C_6H_5,CCl,CH_2	C_6H_5,C,CH.
Methylbenzoyl	Methylchlorobenzol	gechlortes Styrol	Acetenylbenzol

Erhitzt man das Gemenge der beiden obigen Chlorverbindungen mit sehr concentrirtem alkoholischem Kali einige Stunden in verschlossenen Gefässen auf 120° und fügt man darauf zu dem Producte Wasser, so scheidet sich eine ölige Schicht ab, die leichter als Wasser ist, einen aromatischen Geruch besitzt, mit ammoniakalischem Kupferchlorür den characteristischen gelben und mit ammoniakalischer Silberlösung einen weissen Niederschlag giebt. Diese Eigenschaften beweisen, dass der Kohlenwasserstoff wirklich Acetenylbenzol ist.

Der Verf. hat dieselben Versuche auch mit dem gemischten Aceton Methyl-Butyryl ausgeführt. Die mit Phosphorchlorid erhaltenen Chloride wurden nicht vollständig gereinigt, sondern nur mit Wasser wiederholt gewaschen und darauf mit alkoholischem Kali bei 140° behandelt. Auf nachherigem Zusatz von Wasser zu dem Röhreninhalt schied sich ein leichtes, zwiebelartig riechendes Liquidum ab, von dem einige Tropfen mit ammoniakalischem Kupferchlorür einen starken hellgelben Niederschlag gaben. Bei der Destillation begann das Product unter 50° zu sieden und ungefähr bei dieser Temperatur ging ein Kohlenwasserstoff über, der mit der Kupferlösung und mit ammoniakalischem Silber gelbe resp. weisse Niederschläge gab, die vollständig den entsprechenden Allylverbindungen glichen. Aus der Kupferverbindung wird durch Salzsäure der Kohlenwasserstoff wieder frei gemacht. Auf dem Platinblech erhitzt, bräunt sie sich und zersetzt sich dann rasch, aber ohne zu detoniren unter Entwicklung brauner Dämpfe. — Aus Mangel an Substanz hat der Verf. diesen Kohlenwasserstoff vorläufig nicht näher untersucht. Er muss die Zusammensetzung des Valerylens von Reboul haben, unterscheidet sich von diesem aber durch die Fähigkeit Metallverbindungen zu bilden. Diese Fähigkeit scheint der Gruppe C_2H zuzukommen, welche man im Allylen, im Acetenylbenzol und in dem neuen Kohlenwasserstoff, den man *Propylacetylen* nennen kann, annehmen muss. Auf jeden Fall sind die Kohlenwasserstoffe, welche die Gruppe C_2H verbunden mit einem Radical C_nH_{2n+1} enthalten, in ganz anderer Weise homolog mit dem Acetylen, als die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2}, welche diese Gruppe nicht enthalten. So wird man, wenn man 2 Mol. des gechlorten Propylens das Chlor mit Natrium entzieht, einen Kohlenwasserstoff C_6H_{10} erhalten, dessen Constitution $= \frac{CH_3-C-CH_2}{CH_3-C-CH_2}$ sein muss und der wie das Acetylen vieratomig, aber von den wirklichen Homologen des Acetylens verschieden sein und sich wahrscheinlich nicht mit Metallen verbinden wird. Aus den Producten der Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Propion wird man mit alkoholischem Kali unzweifelhaft einen Kohlenwasserstoff C_5H_8 erhalten, dem ebenfalls die Gruppe C_2H fehlt und der einer anderen, der wirklichen Acetylenreihe parallel laufenden Reihe angehört. Sehr wahrscheinlich gehören das Valerylen, das Crotonylen und alle anderen bekannten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}, welche keine Metallverbindungen eingehen, irgend einer dieser parallelen Reihe an. (Compt. rend 67, 1192.)

Vereinigung von freiem Stickstoff mit dem Acetylen; directe Synthese der Blausäure. Von M. Berthelot. — Wenn man durch ein Gemenge von reinem Acetylen und reinem Stickgas mit Hillfe des Ruhmkorff'schen Apparates eine Reihe von starken Funken schlagen lässt, so bildet sich Blausäure, die sich leicht am Geruch der Gase wahrnehmen und durch Schütteln derselben mit Kalilauge absorbiren und auf die gewöhnliche Weise nachweisen lässt. Gleichzeitig bildet sich durch die Zersetzung des Acetylens Kohlenstoff und Wasserstoff. Fügt man aber dem Gasgemisch ungefähr das 10fache Vol. vom Acetylen Wasserstoff hinzu, so findet die letztere Zersetzung nicht mehr statt, es scheidet sich keine Kohle ab und die Reaction verläuft nach der Gleichung

$$C_2H_2 + N_2 = 2CHN.$$

Die Bildung der Blausäure beginnt sehr rasch, aber bald verlangsamt sie sich. Bei einem Versuche mit 160 Cc. eines aus 10 Vol. Acetylen, 14,5 Vol. Stickstoff und 75 Vol. Acetylen gebildeten Gasgemisches wurden nach 1½ stündigem Funkendurchschlagen 8 Cc. (= 10 Mgrm.) Blausäure erhalten. Wenn die Bildung der Blausäure aufgehört hat, kann man sie dadurch von Neuem hervorrufen, dass man die gebildete Blausäure mit einem Stückchen feuchten Kalihydrats wegnimmt, aber schliesslich verlangsamt sich die Bildung doch immer sehr in Folge der starken Verdünnung des Acetylens. Man kann aber ein bestimmtes Vol. Acetylen ganz zum Verschwinden bringen, wenn man von vornherein in die Röhre ein Tröpfchen concentrirter Kalilauge bringt, um die Blausäure sofort wieder wegzunehmen. Der Verf. hat so ⅚ eines bekannten Volumens Acetylen in Blausäure verwandelt, ⅙ war verloren gegangen, offenbar weil durch den Einfluss des vorhandenen Wasserdampfes Kohlenoxyd und Kohlensäure gebildet waren. Dieser Versuch erforderte ein 12—15 stündiges Funkendurchschlagen. Umgekehrt gelang es dem Verf. bei Gegenwart von überschüssigem Acetylen mehr als die Hälfte eines bekannten Volumens Stickgas in Blausäure zu verwandeln. — Dass die Gegenwart von Blausäure die weitere Bildung derselben verhindert ist leicht verständlich, da ein Gemenge von Blausäure und Wasserstoff beim Durchschlagen von electrischen Funken wieder Acetylen bildet. Es wird sich demnach zwischen den 4 Gasen: Wasserstoff, Stickstoff, Acetylen und Cyanwasserstoff ein gewisser Gleichgewichtszustand herstellen und sobald dieser erreicht ist, muss die fernere Einwirkung aufhören. Das Ammoniak spielt bei dieser Zersetzung keine Rolle, denn es bildet sich dabei entweder überhaupt nicht oder nur in zweifelhaften Spuren. Der Verf. hat auch nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf wasserstofffreie Kohle bei Rothglühhitze neben Cyanammonium keine Spur von Acetylen auftritt. Der freie Stickstoff erlangt auch durch den länger andauernden Einfluss electrischer Funken nicht die Fähigkeit sich nachher mit Wasserstoff oder mit Acetylen zu verbinden. — Da alle Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluss des electrischen Funkens Acetylen bilden, so müssen sie gemengt mit Stickgas auch Blausäure liefern. Der Verf. hat dieses bei Versuchen mit Aethylen und Hexylwasserstoff (aus Petroleum) bestätigt gefunden. (Compt. rend. 67, 1141.)

Ueber die Anwendung von Chlorgas zum Affiniren des Goldes. Von F. B. Miller. — Der Verf. empfiehlt statt der jetzt gebräuchlichen Methoden zum Affiniren des Goldes (Zusammenschmelzen mit Silber und Behandeln der Legirung mit Salpeter- oder Schwefelsäure) die Anwendung von Chlorgas, wodurch das Gold in der Hitze nicht angegriffen, das Silber und die anderen Metalle aber in Chloride verwandelt werden. Das Gold wird mit etwas Borax in Thontiegeln geschmolzen, die vorher in eine Boraxlösung eingetaucht sind, um das Eindringen des Chlorsilbers zu verhindern. Der Tiegel wird bedeckt mit einem gut schliessenden, aber nicht verkitteten Deckel, durch welchen ein kleines Loch gebohrt ist. Wenn das Gold geschmolzen ist, führt man durch diese Oeffnung den Stiel einer gewöhnlichen Tabakpfeife durch die geschmolzene Masse bis auf den Boden des Tiegels und leitet Chlorgas ein, welches nicht getrocknet zu werden braucht. Auf diese einfache Weise kann man bis zu 400 Unzen Gold auf einmal affiniren. Von Zeit zu Zeit wird dann mittelst eines erwärmten Pfeifenstiels, den man als Pipette benutzt, eine Probe aus dem Tiegel herausgenommen und der beim Erkalten sich bildende dünne Golddraht auf seine Feinheit untersucht. Nach Beendigung der Operation nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, lässt ihn erkalten bis das Gold erstarrt und giesst die noch flüssigen Chloride ab in eine Form, um daraus eine Platte zu erhalten. Das im Tiegel bleibende Gold wird wieder geschmolzen und in Barren gegossen. Um das Chlorsilber zu reduciren, legt man die Platte zwischen zwei flache Stücke

von Eisen und taucht sie 24 Stunden in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser ein. Das so reducirte Metall enthält noch etwas Gold, welches durch Lösen in Salpetersäure gewonnen wird. Es bleibt dabei nicht in Kügelchen, sondern flockig, wie das aus einer Lösung gefällte Metall zurück und es scheint danach nicht mechanisch, sondern in chemischer Verbindung mit Chlor und Silber in der Masse enthalten zu sein. Man kann dasselbe leicht daraus abscheiden, wenn man das Chlorsilber unter Zusatz einer kleinen Menge von kohlensaurem Kali umschmilzt. Das Alkalisalz bildet dann etwas metallisches Silber und dieses reducirt das Gold vollständig. Man erhält auf diese Weise einen Regulus von silberhaltigem Gold und Chlorsilber, welches vollständig frei von Gold ist. Der Verf. weist durch Zahlenbelege nach, dass diese Affinirungsmethode sehr praktisch ist und dass bei ihrer Anwendung kein grösserer Verlust, als bei den gewöhnlich üblichen Methoden stattfindet. Die Versuche sind in der Königl. Münze zu Sidney ausgeführt. (Chem Soc. J. 6, 506. Dec. 1868.)

Ueber Sulfocyanammonium. Von Dr. T. L. Phipson. — Das käufliche schwefelsaure Ammoniak ist häufig mit Sulfocyanammonium verunreinigt. Um die Menge des letzteren Salzes in einem solchen Falle zu bestimmen, fällt der Verf. die schwach angesäuerte Lösung mit einem Gemisch von Eisen- und Kupfervitriollösung und wiegt das gefällte Kupferrhodanür direct auf einem getrockneten und gewogenen Filtrum. — Eine alkoholische Lösung von Sulfocyanammonium zeigt in sehr hohem Grade die Erscheinung der Uebersättigung. Eine heiss gesättigte Lösung bleibt nach dem Erkalten oft stunden- ja tagelang klar und erstarrt beim Umrühren mit einem Glasstab sofort zu einer aus kleinen Krystalltafeln bestehenden Masse. Bringt man in eine solche Lösung einen kleinen Krystall desselben Salzes, so bilden sich sofort prächtige rechtwinklige Tafeln und in kurzer Zeit ist die ganze Flüssigkeit mit sehr schönen Krystallen angefüllt. — Eine concentrirte wässerige Lösung des Salzes löst keinen Schwefel, aber eine beträchtliche Menge Jod und beim Erhitzen dieser Lösung scheidet sich der mit dem Namen *Sulfocyan* bezeichnete gelbe Körper ab. Brom wirkt in ähnlicher Weise, Chlor bewirkt in der verdünnten Lösung keinen Niederschlag, in der concentrirten dagegen erzeugt es einen dicken Niederschlag von Sulfocyan. In Bezug auf den letzteren Körper stimmen die Analysen des Verf. nicht mit der Formel von Laurent und Gerhardt, wohl aber mit den Analysen von Völckel überein. Es lässt sich aus den erhaltenen Zahlen die Formel $C_8H_2N_4S_8O = \frac{4(C_2NS_2)}{2H}$ [1]) berechnen. — Auf das in Wasser vertheilte unlösliche Kupferrhodanür wirkt Chlorgas fast gar nicht ein. Jod zersetzt es theilweise unter Bildung von etwas Jodkupfer und Entwicklung des Geruches nach Jodcyan. (Chem. News, 18, 109.)

Notiz über die Darstellung einiger wasserfreier Natriumderivate der Salicylreihe. Von W. H. Perkin. — Bei der Darstellung von Salzen oder anderen Metallderivaten organischer Körper mittelst der Oxyde wird immer Wasser gebildet, welches häufig mit dem Salze verbunden bleibt und nur schwierig wieder davon zu trennen. Bei der Darstellung von wasserfreiem Natrium-Salicylwasserstoff (salicyligsaurem Natrium) z. B. würde es von grossem Vortheil sein, wenn man diese Verbindung gleich in wasserfreiem Zustande erhalten könnte, weil man dann die Schwärzung und den Verlust beim nachherigen Trocknen vermeiden würde. Der Verf. hat gefunden, dass das Natriumäthylat hier ausgezeichnete Dienste leistet. Löst man eine abgewogene Menge Natrium in dem 20—30fachen Gewicht Alkohol auf und fügt nun die theoretische Menge von Salicylwasserstoff, ebenfalls in alkoholischer Lösung hinzu, so geräth das Gemisch, wenn die Lösungen

---

1) C = 6, O = 8.

heiss angewandt wurden, ins Sieden und es krystallisiren schöne goldgelbe Schuppen von wasserfreiem Natriumsalicylwasserstoff aus, die man nach einer halben Stunde abfiltriren, mit Alkohol ein- oder zweimal auswaschen und im Luftbade rasch trocknen kann. Behandelt man Salicylsäure in ähnlicher Weise und wendet 2 Aeq. Natrium auf 1 Aeq. Säure an, so erhält man sehr schöne weisse Nadeln, die aus dem Salze mit 2 At. Natrium $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NaO\\CONaO\end{matrix}\right.$ bestehen. Das entsprechende Kaliumsalz ist schwieriger zu erhalten, weil es in Alkohol sehr leicht löslich ist.

Auf dieselbe Weise hat der Verf. eine Natriumverbindung des Salicins erhalten. Uebergiesst man Salicin mit einer Lösung von Natrium in Alkohol und rührt um, so löst es sich, aber nach kurzer Zeit bildet sich ein schwach krystallinisches Pulver und bald erstarrt die ganze Flüssigkeit breiartig. Nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen bei mässiger Wärme wurde die Verbindung als eine weisse, etwas spröde Masse erhalten. Die Analyse ergab die Formel $C_{13}H_{17}NaO_7$. Mehr als ein Atom Natrium lässt sich auf diese Weise nicht in das Salicin einführen.

Aehnliche Versuche mit Gallussäure lieferten ein Product, welches immer viel mehr Natrium als ein normales gallussaures Salz enthielt. Eine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung konnte nicht erhalten werden.

(Chem. News, 18, 110.)

Einwirkung organischer Säuren auf die Nitrile der Fettsäure-Reihe. Von A. Gautier. — 1. *Formonitril* (Blausäure) *und Essigsäure.* Diese beiden Körper wirken immer nur in kleiner Menge und erst gegen 200° auf einander ein. Oeffnet man nachher die Röhren, so entwickelt sich viel Kohlenoxyd und bei der Destillation geht anfänglich eine grosse Quantität von unverbundener Blausäure und Essigsäure über; dann steigt das Thermometer rasch auf ungefähr 190° und bis 220° geht unter Entwicklung von Kohlenoxyd eine dicke Flüssigkeit über, von welcher der bei 215 – 220° aufgefangene Theil zu Krystallen erstarrt, die bei 75° schmelzen und der Analyse zufolge Acetamid waren. Die Entwicklung von Kohlenoxyd bei der Destillation macht es aber wahrscheinlich, dass das Acetamid erst aus dem ursprünglich gebildeten Formo-Acetamid entstanden sei, wie es die beiden Gleichungen

$$N(CH)''' + C_2H_3O,OH = \underset{\text{Formo-Acetamid}}{N(CH)'''OH,C_2H_3O}$$

$$N(CH)'''OH,C_2H_3O = CO + \underset{\text{Acetamid}}{NH_2,C_2H_3O}.$$

Zu gleicher Zeit tritt auch freie Blausäure auf, die durch einfache Spaltung des Formo-Acetamids in seine beiden Componenten entsteht.

2. *Acetonitril und Essigsäure.* Ein Gemenge von 1 Mol. Acetonitril und 1 Mol. Eisessig wird durch mehrstündiges Erhitzen auf 100—140° dem Anschein nach nicht verändert, steigert man die Temperatur aber auf 200°, so findet nach einiger Zeit eine Contraction um 1/6 des ursprünglichen Volumens statt. Beim Oeffnen der Röhren entweicht kein Gas und bei der Destillation geht zuerst ein Gemenge der beiden unveränderten Körper über, dann steigt das Thermometer rasch auf 210° und es geht ein syrupförmiger, rasch krystallinisch erstarrender Körper über, der bei 59° schmilzt. Nur eine kleine Menge verflüchtigt sich erst gegen 220° und schmilzt bei 68°. Der bei 210—215° aufgefangene Theil hatte die Zusammensetzung des Diacetamids von Strecker. Die Reaction verläuft demnach nach der Gleichung

$$N(C_2H_3)''' + C_2H_3O,OH = \underset{\text{Diacetamid}}{N(C_2H_3)'''OH,C_2H_3O}.$$

3. *Propionitril und Essigsäure.* Wird Propionitril mit überschüssiger Essigsäure 15—20 Stunden erhitzt, so beobachtet man dieselben Erscheinungen wie beim vorigen Versuch und bei der Destillation des Productes

geht zwischen 212 und 217° eine Flüssigkeit über, in welcher sich nach 24 Stunden feine, lange, seidenartige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln bilden, die sorgfältig von dem flüssig gebliebenen Theil getrennt wurden. Sie waren nach der Formel $C_6H_{12}N_2O_3$ zusammengesetzt. Beim Behandeln mit Kali giebt dieser Körper essigsaures Kali und Ammoniak, mit Wasser bei 200° essigsaures Ammoniak. Er ist demnach ein Amid mit dem Radical Acetyl und seine Zusammensetzung entspricht einer Verbindung von gleichen Mol. Acetamid und Diacetamid $N\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\H_2\end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\H\end{matrix}\right.$ $= N_2\left\{\begin{matrix}(C_2H_3O)_3\\H_3\end{matrix}\right.$, weshalb der Verf. denselben *Triacetodiamid* nennt. Es ist dieses auch eine von den Verbindungen, die Strecker 1857 bei der Einwirkung von Salzsäure auf Acetamid erhielt. Die Bildung desselben erfolgt hier augenscheinlich nach der Gleichung

$$2N(C_3H_5) + 3C_2H_3O,OH + H_2O = N_2\left\{\begin{matrix}(C_2H_3O)_3\\H_3\end{matrix}\right. + 2C_3H_5O,HO.$$

Doch sind diese Nadeln nur ein Nebenproduct, dessen Bildung man fast ganz verhindern kann, wenn man die beiden Körper zu gleichen Mol. auf einander wirken lässt und nur einige Stunden auf ungefähr 200° erhitzt. Unter diesen Verhältnissen erhält man gegen 220° eine Flüssigkeit, die zu Krystallen erstarrt, deren Schmelzpunct bei 68° liegt. Ihre Zusammensetzung ist $C_7H_{14}N_2O_3$. Mit wässeriger Kalilauge liefern sie Ammoniak essigsaures, und propionsaures Kali. Diese Krystalle sind demnach *Propiodiacetodiamid* $N_2\left\{\begin{matrix}C_3H_5O\\(C_2H_3O)_2\\H_3\end{matrix}\right.$ oder $N\left\{\begin{matrix}C_3H_5O\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\H_2\end{matrix}\right.$. Die Reaction, nach welcher sich dieser Körper bildet, lässt sich durch die Gleichung

$$2N(C_3H_5) + 2C_2H_3O,OH + H_2O = C_7H_{14}N_2O_3 + C_3H_5O,OH$$

ausdrücken und das bei dem ersten Versuch erhaltene Triacetodiamid ist augenscheinlich durch die lange andauernde Einwirkung der Essigsäure auf diesen Körper entstanden. Bei der Destillation lässt sich in der That in dem bei 140° übergehenden Theil Propionsäure nachweisen.

(Compt. rend. 67, 1255.)

Ueber die Bildung und Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs. Von M. Berthelot. — Nach Favre und Silbermann entwickelt ein Grm. Schwefelkohlenstoff beim Verbrennen 3400 Wärmeeinheiten, was auf 1 Mol. CS_2 berechnet 258,500 Einheiten ergiebt. Diese Zahl ist, wie F. und S. schon bemerkten, um 24,500 Einheiten höher, als die des Schwefels und des Kohlenstoffs zusammen. Selbst bei der Temperatur, bei welcher die Reaction zwischen dem Schwefel und dem Kohlenstoff stattfindet, bei 1000° z. B. ist dieser Ueberschuss vorhanden und die Rechnung zeigt, dass er ungefähr 22,000 Einheiten beträgt. Um eine Erklärung für diese Anomalie zu finden, hat der Verf. Versuche über die Einwirkung der Hitze auf den Schwefelkohlenstoff angestellt. Wird Schwefelkohlenstoff langsam durch eine rothglühende Röhre geleitet, so zersetzt er sich theilweise in Schwefel, der destillirt und in Kohle, die sich in dünnen, metallisch glänzenden Blättchen an die Röhrenwände absetzt. Ausserdem zeigten directe Versuche über die Bildung des Schwefelkohlenstoffs, dass die Zersetzung desselben schon bei derselben Temperatur beginnt, bei welcher er sich bildet. Es muss demnach zwischen dem Schwefel, dem Kohlenstoff und dem Schwefelkohlenstoff sich ein ähnlicher Gleichgewichtszustand herstellen, wie bei den Versuchen von Deville über die Dissociation des Wasserdampfes und der Salzsäure.

(Compt. rend. 67, 1251.)

Die Constitution der Beryllerde.

Von Georg Klatzo.

(Dissert. Dorpat. 1868.)

Aus dem Beryll von Limoges wurde die Beryllerde nach dem Verfahren von Joy (Journ. pract. Chem. 92, 229 [1864]) dargestellt. 500 Grm. Beryll ergaben 131,6 Grm. basisch-kohlensaures Beryllerdehydrat. Quantitativ wurde der Beryll nach dem Verfahren von Berzelius (Schweigg. J. 15, 296 [1815]) untersucht. Der Beryll enthielt 67,98—67,59 Proc. Kieselsäure, 17,52—17,63 Proc. Thonerde, 13,69 bis 13,75 Beryllerde, 0,23—0,31 Eisenoxyd.

Das *Chlorberyllium*, nach H. Rose (Pogg. Ann. 13, 577 [1828]) und Awdejew (Pogg. Ann. 56, 101 [1842]) dargestellt, bildet weisse, leicht flüchtige, höchst zerfliessliche Nadeln, die im Spectroskope von 32,5 bis 33 einen rothen, von 52 bis 52,5 einen stark grünen Streifen zeigen, wenn die Natriumlinie auf 40 und die rothe Lithiumlinie auf den 22—23. Scalenstrich fällt.

Das *Fluorberyllium*, durch Lösen von frischgefälltem Beryllerdehydrat in überschüssiger, wässeriger Fluorwasserstoffsäure erhalten, ist im Wasser sehr leicht löslich, kann durch Abdampfen nicht zur Krystallisation, sondern nur zu einer farblosen, gummiähnlichen Masse gebracht werden, welche unter 100° C. erhitzt, klar bleibt, bei 100° jedoch Wasser verliert, milchweiss wird, sich wie Alaun aufbläht und in diesem Zustande wieder in Wasser vollkommen löslich ist.

Fluorberyllium-Fluorkalium. Der Verf. konnte keine Verbindung dieser Art von bestimmter Zusammensetzung erhalten und glaubt daher, dass Awdejew ein Gemenge untersucht hat. Bei der Wiedergewinnung des bei diesen Versuchen gebrauchten Berylls beobachtete der Verf., dass das Verfahren von Gibbs (Journ. pr. Chem. 54, 121 [1865] oder diese Zeitschr. N. F. 1, 16) nur dann zulässig ist, wenn man das erhaltene Fluorkalium-Fluorberyllium vorher mit Schwefelsäure zersetzt und dann die Beryllerde fällt.

Fluorberyllium-Fluornatrium konnte ebenfalls nicht erhalten werden, da die Lösung ebenfalls zwei Salze von verschiedener Krystallgestalt hinterliess.

Als der Verf. gleiche Aequivalente der schwefelsauren Salze von Aluminium-, Chrom-, Eisen-, Mangan-Oxyd und Beryllerde mischte, erhielt er aus neutralen Lösungen der Gemische kleine büschelförmig vereinigte, monokline Prismen, deren stumpfer Winkel unter dem Mikroskope gemessen 150° 16′ betrug. Alsdann schieden sich je nach der Löslichkeit, entweder gut ausgebildete Quadratoctaëder oder die angewandten Salze ab. Die ersteren monoklinen Krystalle, aus der Flüssigkeit entfernt, abgespült und mit Fliesspapier getrocknet, stellten sich als reine *basische schwefelsaure Beryllerde* dar. Die in Quadratoctaëdern sich absetzenden Krystalle, ebenso behandelt, ergaben die Zusammensetzung der *neutralen schwefelsauren Beryllerde* mit

4 At. Krystallwasser. Aus der mit Schwefelsäure stark versetzten Lösung derselben Mischungen schieden sich bei 18—25° C. und langsamem Verdunsten über Schwefelsäure anfangs wiederum die erwähnten kleinen büschelförmigen monoklinen Krystalle des basischen Salzes, dann grosse monokline Prismen von anderem Habitus und Winkelverhältnissen ab. Diese Krystalle mussten sogleich gemessen und analysirt werden, da sie bald unter Wasserverlust zerfielen, die Analyse ergab: $BeSO_4, H_2O$, 6 aq. (bei 150° hält das Salz noch 10,08 Proc. H_2O zurück). Der bei der Analyse eingeschlagene Weg war folgender: Aus der wässerigen Lösung des Salzes, zu welcher einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure gesetzt wurden, wurde durch Chlorbaryum die Schwefelsäure niedergeschlagen, der Ueberschuss von Chlorbaryum entfernt und die Beryllerde durch Ammoniak gefällt. Da die von diesem Salz ausgeführten Analysen sehr übereinstimmend ausfielen, wurde dies Salz und das aus *neutraler* Lösung in Quadratoctaëdern anschiessende zu einer Atomgewichtsbestimmung benutzt. Zur Darstellung dieses Salzes wurde reine kohlensaure Beryllerde in einem Ueberschusse verdünnter Schwefelsäure gelöst, der Ueberschuss mit Alkohol entfernt, wobei sich das Salz ausschied, welches auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol abgewaschen, in Wasser gelöst und durch zweimaliges Umkrystallisiren rein erhalten wurde. Es stellte gut ausgebildete Quadratoctaëder vor, die zwischen Fliesspapier getrocknet nach dem angegebenen Verfahren analysirt wurden. Die Analyse ergab: $BeSO_4.2H_2O$. Aus 5 Analysen dieses Salzes berechnet der Verf. den procent. Sauerstoffgehalt der Beryllerde zu 63,425 Proc., das Atomgewicht der Erde BeO zu 25,227 und das Atomgewicht von Be = 9,227.

Schwefelsaures Kalium-Beryllium $BeSO_4, K_2SO_4 + 3H_2O$. Dies Doppelsalz wird nur bei —2 bis —3° aus den Lösungen der 2 Salze in Wetzsteinform erhalten.

Beim Zusammenkrystallisirenlassen der schwefelsauren Beryllerde mit den Salzen der Magnesiagruppe wurden aus saurer schwefelsaurer Lösung je nach der Löslichkeit der schwefelsauren Beryllerde oder des angewandten Salzes Krystalle erhalten, in denen beide in wechselnden Verhältnissen auftraten. Je nach dem Vorwalten des einen oder des andern nahm es die Krystallform des überwiegenden Bestandtheiles an.

1. Die *schwefelsaure Eisenoxydul-Beryllerde*, welche durch Lösen von 1 Aeq. schwefelsaurem Eisenoxydul und 1 Aeq. schwefelsaurer Beryllerde in *schwefelsäurehaltigem* Wasser erhalten wurde, schied beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure zuerst hellblau gefärbte eisenoxydulreiche monokline, hernach fast farblose, gleichfalls monokline beryllerdereiche Krystalle aus, welche zwischen Fliesspapier getrocknet in folgender Art analysirt wurden. Die wässerige Lösung wurde mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, durch Chlorbaryum die Schwefelsäure ausgefällt, der Ueberschuss desselben entfernt, das Eisenoxydul mit Salpetersäure oxydirt, die Beryllerde mit dem Eisenoxyd

durch Ammoniak gefällt und erstere mit Chlorammonium nach Berzelius' Verfahren getrennt. Die Zusammensetzung ist $MO.SO_3.H_2O$.

2. Die *schwefelsaure Manganoxydul-Beryllerde*, durch Lösen von 1 Aeq. schwefelsaurem Manganoxydul und 1 Aeq. schwefelsaurer Beryllerde in reinem Wasser erhalten, scheidet sich zuerst in hellrosa gefärbten, sehr unbeständigen, isomorph dem triklinen Mangansalz $MnSO_4+5H_2O$ ab. Die zuletzt ausgeschiedenen Krystalle sind fast farblos, sehr beständig und haben die Gestalt der schwefelsauren Beryllerde. Das Mangan wurde aus diesen Salzen mit Chlorgas bei Gegenwart von essigsaurem Natron und nach Vertreibung des Chlors die Beryllerde mit Schwefelammonium gefällt. Die Zusammensetzung ist $MO.SO_3.H_2O$.

Die *schwefelsaure Zinkoxyd-Beryllerde* wurde wie die vorhergehende Verbindung erhalten. Sie stellt gut ausgebildete Krystalle dar, die dem schwefelsauren Eisenoxydul isomorph waren, jedoch keine grosse Beständigkeit besassen. Zinkoxyd und Beryllerde wurden durch langes Erwärmen mit starkem Ammoniak getrennt. Zusammensetzung $MO.SO_3.H_2O$. *Schwefelsaure Nickeloxydul-Beryllerde* wurde wie das vorhergehende Salz erhalten und analysirt. Es bildet gut ausgebildete Krystalle, die nach ihrem Wassergehalt bald die eine, bald die andere Krystallform des schwefelsauren Nickels zeigten. Zusammensetzung $MO.SO_3.H_2O$.

Die *schwefelsaure Kupferoxyd-Beryllerde* und die *schwefelsaure Magnesia-Beryllerde* wurden wie die vorhergehende Verbindung untersucht und analysirt und die Formel $MO.SO_3.HO$ gefunden.

Die *neutrale kohlensaure Beryllerde* wurde durch 36stündiges Einleiten von Kohlensäure in, in Wasser vertheilte, basische kohlensaure Beryllerde erhalten. Die süss schmeckende Lösung wurde in einer Kohlensäure-Atmosphäre filtrirt und in dieser über Schwefelsäure verdunstet. Nach 3 Wochen hatte sich die ganze Flüssigkeit mit einer durchsichtigen Krystallhaut überzogen und in der Flüssigkeit selbst fanden sich in erheblicher Menge in Verwitterung begriffene Krystalle vor, deren Form aber wegen augenblicklicher Zersetzung an der Luft nicht genau bestimmt werden konnte. Die Krystallhaut und die Krystalle schnell abgetrocknet hatte die Zusammensetzung $BeCO_2 + 4H_2O$. 25 Cc. der Lösung enthielten 0,0897 Grm. des Salzes.

Die *kohlensaure Natron-Beryllerde*, durch Kochen der frisch gefällten kohlensauren Beryllerde mit einer gesättigten kohlensauren Natronlösung und Verdunsten über Schwefelsäure erhalten, bildet rhombische Krystalle von der Formel $MO.CO_2.H_2O$.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Beryllerde als Monoxyd zu betrachten und der Magnesiagruppe anzureihen ist, da:

1. die Beryllerde die Basen der Magnesiareihe ohne Aenderung der Krystallform und des Krystallwassergehaltes vertritt;

2. die schwefelsauren Beryllsalze bis 150° erhitzt noch 1 At. Wasser zurückhalten, das entsprechend dem Halbhydratwasser der Magnesiareihe durch schwefelsaures Kali ersetzt werden kann;

3. die Beryllerde entsprechend der Magnisia und dem Zinkoxyd aus kohlensaurer Lösung als neutrales Salz krystallisirt, das mit kohlensauren Alkalien gut krystallisirende Doppelsalze bildet.

Ueber den Wasserstoff in seinen Beziehungen zum Palladium.

Von Th. Graham.

(Compt. rend. 68, 101.)

Der Verf. nimmt an, dass das Palladium mit dem von ihm eingeschlossenen Wasserstoff, als eine Legirung anzusehen sei, in welcher die Flüchtigkeit des einen Elements durch die Verbindung mit dem anderen aufgehoben ist und welche ihr metallisches Aussehen sowohl dem einen wie dem andern Elemente verdankt. Diesen als Metall angenommenen Wasserstoff nennt der Verf. *Hydrogenium*, zum Unterschied vom gewöhnlichen Wasserstoff (hydrogène).

1. *Dichtigkeit.* Die Dichtigkeit des Palladiums vermindert sich beträchtlich, wenn es mit dem 8—900fachen seines Volumens Wasserstoff beladen wird. Das spec. Gewicht des Wasserstoff-Palladiums lässt sich indess auf die gewöhnliche Weise nicht bestimmen, weil es in Wasser eingetaucht, beständig Gasbläschen von Wasserstoff entwickelt. Der Verf. hat das spec. Gewicht des Hydrogeniums berechnet, indem er die lineare Ausdehnung bestimmte, die ein Palladiumdraht durch die Aufnahme von Wasserstoff erlitt, unter der Voraussetzung, dass der Draht sich nach allen Richtungen gleichmässig ausdehnt und dass bei der Vereinigung der beiden Metalle (Palladium und Hydrogenium) keine Aenderung des Volumens stattfinde. Die Resultate eines dieser Versuche sind folgende:

Länge des Palladiumdrahtes	488,976 Mm.
Länge desselben Drahtes mit 857,15 Vol. Wasserstoff	495,656 „
Lineare Verlängerung	6,68 „
Lineare Verlängerung auf 100 berechnet	1,3663 „
Cubische Ausdehnung auf 100 berechnet	4,154 „
Gewicht des Palladiumdrahtes	1,0667 Grm.
Volumen des Palladiumdrahtes	0,08672 Cc.
Volumen des eingeschlossenen Wasserstoffs	75,2 Cc.
Gewicht dieses Wasserstoffs	0,00684 Grm.
Volumen des Hydrogeniums	0.003601 Cc.
Spec. Gewicht des Hydrogeniums	1,898 Cc.

Als Mittel aus 6 solcher Bestimmungen ergab sich das spec. Gewicht des Hydrogeniums = 1,951, also nahezu gleich dem des Magnesiums. Bei dieser Gelegenheit hat der Verf. auch beobachtet, dass der mit Wasserstoff beladene Palladiumdraht, wenn man den Wasserstoff wieder austreibt, nicht sein ursprüngliches Volumen wieder annimmt, sondern eine beträchtliche Contraction erleidet. Ein Draht,

der vor dem Versuch 609,144 Mm. lang war und bei der Wasserstoffaufnahme 9,77 Mm. an Länge zunahm, war nach dem Austreiben des Wasserstoffs nur noch 599,444 Mm. lang. Diese Contraction findet sowohl statt, wenn man den Wasserstoff beim Erhitzen im Vacuum austreibt, als auch wenn man ihn dadurch entfernt, dass man den Draht einige Zeit als positive Electrode benutzt. Mit dieser Contraction verliert der Draht einen grossen Theil seines Absorptionsvermögens für Wasserstoff.

2. *Dehnbarkeit.* Die Dehnbarkeit des Palladiums wird durch die Aufnahme von Wasserstoff vermindert, aber nicht sehr beträchtlich. Setzt man die Dehnbarkeit des Palladiums = 100, so ist die des mit Wasserstoff beladenen Palladiums = 81,29.

3. *Electrisches Leitungsvermögen.* Die Versuche ergaben:

Kupfer	100
Palladium	8,10
Legirung von 80 Cu und 20 Ni	6,63
Wasserstoff-Palladium . . .	5,99

Das electrische Leitungsvermögen des Palladiums wird demnach durch die Wasserstoffaufnahme um 25 Proc. vermindert, bleibt aber doch beträchtlich, was gleichfalls für die metallische Natur des Hydrogeniums spricht.

4. *Magnetismus.* Das Palladium zeigte, wie Faraday schon beobachtet hat, in Form eines 8 Mm. langen und 2 Mm. dicken Stückes bei Anwendung eines starken Electromagneten einen sehr schwachen Magnetismus. In Draht- oder Blattform zeigte es in dem vom Verf. benutzten Apparate keine Ablenkung, während, wenn es vorher mit Wasserstoff beladen war, regelmässig eine Ablenkung von 20° stattfand. Der Verf. zieht hieraus den Schluss, dass das Hydrogenium magnetisch ist, also eine Eigenschaft besitzt, die nur den Metallen zukommt und dass es nicht, wie das Palladium zu den sogenannten paramagnetischen Körpern, sondern zu der Gruppe der wirklich magnetischen Körper, wie Eisen, Nickel, Cobalt, Chrom und Mangan gehört.

5. *Palladium und Wasserstoff bei hoher Temperatur.* Als Wasserstoff durch eine rothglühende Palladiumröhre geleitet wurde, die äusserlich von einem Vacuum und nachher von einem Kohlensäurestrom umgeben war, in welchem man das Metall erkalten liess, zeigte sich das Palladium nachher ganz frei von Wasserstoff. Die kurze Berührung mit der Kohlensäure scheint hinreichend gewesen zu sein, um allen Wasserstoff zu vertreiben. Erhitzt man aber ein Palladiumblech in der Wasserstoffflamme zum Rothglühen und kühlt es dann plötzlich durch Eintauchen in Wasser ab, so findet man ein dem Vol. des Metalles nahezu gleiches Vol. Wasserstoff in dem Palladium. Das Platin scheint unter diesen Verhältnissen auch eine kleine Menge von Wasserstoff zurückzuhalten. — Die grösste Geschwindigkeit beim Durchdringen des Palladiums vom Wasserstoff (4 Liter Wasserstoff in der Minute durch eine Palladiumplatte von 1 Mm. Dicke und 1 Quadratmeter Oberfläche) fand bei lebhafter Rothglühhitze, sehr wenig unter-

halb des Schmelzpunctes des Goldes statt. Die Geschwindigkeit ist dann = 4 Mm. in der Minute.

Die chemischen Eigenschaften des Hydrogeniums sind andere, als die des gewöhnlichen Wasserstoffs. Die Legirung desselben mit Palladium fällt Quecksilber und Calomel aus einer Sublimatlösung ohne Wasserstoffentwicklung. Das Hydrogenium zersetzt demnach das Quecksilberchlorid, was der Wasserstoff nicht thut. — Das Hydrogenium (verbunden mit Palladium) verbindet sich mit Chlor und Jod im Dunkeln, reducirt die Eisenoxydsalze und das rothe Blutlaugensalz und wirkt überhaupt sehr stark desoxydirend. Es scheint die active Modification des Wasserstoffs zu sein, wie das Ozon activer Sauerstoff ist.

Bemerkung zu vorstehender Abhandlung. Von A. Würtz. — Der Verf. hat früher versucht einen Palladiumwasserstoff auf dieselbe Weise darzustellen, wie er den Kupferwasserstoff erhielt. Auf Zusatz von unterphosphoriger Säure zu der Lösung eines Palladiumsalzes entsteht nach wenigen Augenblicken ein brauner, ausserordentlich fein vertheilter Niederschlag, der sich nicht filtriren lässt. Fast unmittelbar nachher aber findet selbst bei 0° Wasserstoffentwicklung statt, welche beim Erwärmen sehr lebhaft wird. Nach dem Aufhören derselben hat sich die Flüssigkeit geklärt und der schwarz und flockig gewordene Niederschlag besteht aus Palladium. Man muss hieraus den Schluss ziehen, dass das pulverige amorphe Palladium, welches durch unterphosphorige Säure gefällt wird, keinen Wasserstoff zurückzuhalten vermag. (Compt. rend. 68, 111.)

Ueber die electrocapillaren Diffusionserscheinungen, die Bildung von krystallisirten Oxyden, Oxydhydraten, Silicaten und Aluminaten und die Diffusionswirkung zwischen zwei Flüssigkeiten, die sich nicht mischen.

Von Becquerel.

(Compt. rend. 67, 1081.)[1]

Der Apparat, dessen sich der Verf. zu diesen Versuchen bediente, besteht aus einem Gefäss, welches eine Metalllösung enthält. In diese taucht das mit einer doppelten Schicht von Pergamentpapier (aus schwedischem Filtrirpapier bereitet) verschlossene Ende einer Röhre oder der Hals eines Ballons mit weiter Oeffnung ein. Die beiden Flüssigkeiten erzeugen bei ihrer Berührung im Pergamentpapier einen ener-

1) Vergl. die früheren Abhandlungen des Verf.'s diese Zeitschr. N. F. 3, 374, 455, 515.

gischen electrocapillaren Strom, vorausgesetzt, dass die electromotorische Kraft der beiden Flüssigkeiten sehr gross ist. Bei Versuchen mit concentrirten Lösungen von Kaliumaluminat und Chromchlorid, erhält man auf der positiven Oberfläche, nämlich auf derjenigen die mit der alkalischen Lösung in Berührung ist, kleine knollige Absätze oder krystallinische Blätter von Thonerdehydrat, und auf der negativen Oberfläche grüne durchsichtige, krystallinisch aussehende Blätter von Chromoxydhydrat. Das Thonerdehydrat scheint, unter dem Mikroskop mit einem System Nichol'scher Prismen betrachtet, aus prismatischen in doppelbrechenden Pyramiden auslaufenden Krystallen zu bestehen. Bei beginnender Rothglühhitze verliert es sein Wasser und die Eigenschaft, das Licht doppelt zu brechen, bewahrt aber sein krystallinisches Aussehen. Es hat die Zusammensetzung $Al_2O_3H_2O$ und wird beim Behandeln mit siedender Schwefelsäure oder Salzsäure entwässert, aber nicht gelöst, während siedende Kalilauge es löst. Es ist hart, ritzt aber nicht das Glas. — Ersetzt man das Chromchlorid durch Salzsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, so bilden sich rasch auf der positiven Oberfläche durchsichtige, krystallinisch aussehende Blätter von $Al_2O_33H_2O$, welche dem Diaspor entsprechen. Wendet man statt Chromchlorid salpetersaures Kupfer an, so erhält man analoge Resultate, nur enthalten die blauen Krystalle von Kupferoxydhydrat sehr häufig Krystalle von kieselsaurem Kupfer. Diese Producte bilden sich vorzüglich, wenn die beiden Lösungen concentrirt sind und kein Ueberschuss von Alkali auf der einen Seite und von Säure auf der anderen Seite vorhanden ist. Bei diesen Versuchen wurde nur ein Diaphragma von 2 Schichten Pergamentpapier angewandt; will man langsamere Wirkungen haben, so muss man eine grössere Anzahl von Diaphragmen anwenden. Dadurch erreicht man auch eine grössere Gleichförmigkeit der Resultate. Diese Erscheinungen erklärt der Verf. durch die Annahme, dass der im Innern des Diaphragma erzeugte electrocapillare Strom die beiden Lösungen electrochemisch zersetzt; in der alkalischen Lösung wird auf der mit dieser Lösung in Berührung stehenden positiven Oberfläche die Thonerde, welche die Rolle einer Säure spielt, abgeschieden, während das die Rolle einer Base spielende Chromoxyd auf der negativen Oberfläche sich absetzt, das Chlor aber an die positive Oberfläche wandert und sich hier mit dem Kali verbindet. Es sind dieses ganz andere Erscheinungen als diejenigen, welche Fremy und Andere beobachteten, als sie zwei Lösungen, die auf einander wirken, langsam durch eine Scheidewand zusammentreten liessen. — Bei Anwendung von Kaliumaluminat und Metallsalzlösungen findet keine Metallreduction statt, weil die electromotorische Kraft geringer ist, als diejenige, welche die alkalischen Monosulfüre in Berührung mit sauren Lösungen geben. Die Erscheinungen der Dialyse finden hier wahrscheinlich gleichzeitig statt, besonders wenn sich bei der Zersetzung der Metallsalze Chlorverbindungen und salpetersaure Salze der Alkalien bilden, die dann durch die Scheidewand hindurchgehen. Versuche mit Lösungen von

Zink- oder Bleioxyd in Kali und salpetersaures Kupfer geben ähnliche Erscheinungen, ebenso eine Lösung von Antimonchlorid und eine andere von Kaliumnitrat; die Oxyde werden in krystallinischem Zustande abgeschieden und zwar die im Kali gelösten auf der positiven und die mit den Säuren verbundenen auf der negativen Oberfläche. Auch wenn man kieselsaures Kali statt des Aluminates anwendet, bilden sich ähnliche Producte. Auf der positiven Oberfläche scheiden sich allmälig sehr durchsichtige Blätter von Kieselsäurehydrat ab, die das Glas ritzen, in Kali löslich sind und keine doppelte Brechung zeigen. Diese durchsichtige, wenig dicke Schicht hängt an der Scheidewand, die darüber abgelagerte Kieselsäure wird allmälig undurchsichtig und hat von einer gewissen Dicke an keinen Zusammenhang mehr, sondern gallertartige Consistenz. Die dünne durchsichtige Schicht nimmt nach und nach ein opalisirendes Aussehen an, wird aber wieder durchsichtig, wenn man sie in Wasser taucht. Sie hat grosse Aehnlichkeit mit Ebelmen's Hydrophan. Hat man salpetersaures Kupfer daneben angewandt, so scheidet sich an der negativen Oberfläche eine blaue Kruste ab, welche, obgleich sehr hart, das Glas nicht ritzt. Nach dem Zerreiben und Waschen mit vielem Wasser erhält man Krystallfragmente, die in Krystallform und Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Dioptas zeigen. Wenn man statt eines alkalischen Salzes eine Lösung von freiem Kali anwendet, erhält man auf der negativen Oberfläche ein krystallisirendes Kupferoxydhydrat. — Die besprochenen Wirkungen variiren je nachdem die Scheidewand mehr oder weniger mit Abscheidungen überzogen ist und es kommt ein Moment, wo die Kruste so dick ist, dass alle Wirkung aufhört. Bei Anwendung einer Chlorkobaltlösung und freiem Kali entsteht ein blaues krystallinisches Oxyd, dessen Form nicht zu bestimmen ist, welches aber das Licht doppelt bricht; bei Anwendung einer Lösung von Bleioxyd in Kali und von salpetersaurem Kupfer erhält man auf der positiven Oberfläche krystallisirtes Bleioxydhydrat, gemengt mit etwas kohlensaurem Blei und auf der andern Oberfläche krystallisirtes und amorphes Kupferoxydhydrat. Der krystallisirte Theil ist blau, der warzige Theil grün. Beide lösen sich in schwachen Säuren ohne Rückstaud und entwickeln nur einige Blasen Kohlensäure. — Führt man dieselben Versuche bei einer Temperatur von 50—80° aus, so sind die Erscheinungen etwas andere, die gebildeten Verbindungen sind regelmässiger, die kleinen krystallinischen Knollen von Thonerde bedecken bisweilen die ganze Oberfläche der Scheidewand. Bisweilen, wenn die Temperatur noch höher ist, bemerkt man gar keine Knollen mehr, sondern die obere Schicht der Scheidewand wird schneeweiss in Folge der Bildung einer beträchtlichen Anzahl von Thonerdehydratkrystallen. — Lässt man auf die oben beschriebenen Apparate eine Säule von 5 Kupfervitriol-Elementen einwirken, indem man die negative Platte in die KaliumAluminatlösung und die positive in die Chromchloridlösung eintaucht, so bildet sich in der alkalischen Lösung überhaupt kein Niederschlag, während in der Chromlösung sich nicht allein auf der positiven Platte, sondern

auch auf der Scheidewand ein beträchtlicher Niederschlag von Chromoxydhydrat bildet. Wechselt man die Pole, so entsteht in der Chromlösung kein Niederschlag, während sich in der alkalischen Flüssigkeit Thonerdehydrat abscheidet.

Der Verf. hat noch einen merkwürdigen Fall von Endosmose beobachtet, welcher bei der Berührung von Kalium-Aluminat oder -Silicat und Schwefelkohlenstoff mit oder ohne Anwendung von Pergamentpapier stattfindet. Der benutzte Apparat war ähnlich dem oben beschriebenen, das Gefäss mit Schwefelkohlenstoff wurde in die Lösung von Kalium-Aluminat eingetaucht, so dass das Niveau beider Flüssigkeiten gleich hoch war. Allmälig drang die alkalische Lösung durch die Scheidewand, wirkte auf den Schwefelkohlenstoff, es bildete sich ein Sulfocarbonat, welches auf dem Schwefelkohlenstoff schwamm, während die Thonerde sich als krystallisirtes Hydrat mit $1H_2O$ auf der Scheidewand und an den Gefässwänden abschied. Dieselben Erscheinungen treten auf, wenn man das Pergamentpapier ganz weglässt und die Flüssigkeiten, die sich nicht mischen, einfach auf einander schichtet.

Synthese der Paramonochlorbenzoesäure.

Von Carl Müller, stud. chem.

Die Paramonochlorbenzoësäure entsteht durch die Oxydation von Chlorbenzol C_6H_5Cl, ähnlich der Synthese der Benzoësäure aus Benzol von Carius (Ann. Ch. Pharm. 148, 50). Um die Paramonochlorbenzoësäure darzustellen, lässt man ein Oxydationsgemisch von mässig verdünnter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später bei gelindem Erwärmen langsam auf das Chlorbenzol einwirken.

Es entstehen hierbei verschiedene Producte, hauptsächlich Ameisensäure und Paramonochlorbenzoësäure. Möglicherweise entsteht hier noch durch weitere Oxydation von Paramonochlorbenzoësäure Terephtalsäure, welche ich aber bis jetzt, da nur eine geringe Quantität einer zweiten schwer löslichen Säure erhalten wurde, nicht nachweisen konnte. Auch ist es nicht gelungen, in den Producten der Oxydation die Phtalsäure aufzufinden.

Die Paramonochlorbenzoësäure, welche grösstentheils in dem noch unzersetzten Chlorbenzol, theils auch in der sauren Flüssigkeit und dem unlöslichen Rückstand enthalten ist, lässt sich leicht darstellen, wenn man das Chlorbenzol, welches die Parachlorbenzoësäure enthält, mit Natronlauge auszieht und die Säure mit Schwefelsäure fällt. Verwandelt man diese gefällte Säure in das Baryumsalz und fällt wieder durch Salzsäure, so erhält man sie *ganz rein*. Ich habe ihre Zusammensetzung und mehrere ihrer Eigenschaften bestimmt.

Die Paramonochlorbenzoësäure schmilzt bei etwa 235° C. Sie

löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber sehr schwer in Wasser. 5288 Thl. Wasser lösen 1 Thl. Säure. Sie sublimirt in feinen nadelförmigen Prismen und Blättchen. Das Baryumsalz krystallisirt schön in Prismen und Blättchen und ist nach der Formel $C_{14}H_8Ba''Cl_2O_4 + (OH_2)_4$ zusammengesetzt.

Die Synthese der Paramonochlorbenzoësäure aus Chlorbenzol, lässt sich ähnlich wie die der Benzoësäure aus Benzol von Carius (Ann. Ch. Pharm. 148, 59) durch folgende Reaction ausdrücken:

$$C_6H_5Cl + CH_2O_2 + O = OH_2 + C_6H_4Cl,CO,HO.$$

Ich schliesse diese kurze Mittheilung mit der Bemerkung, dass ich mit Versuchen über die Oxydation der *drei* isomeren Monochlorbenzoësäuren beschäftigt bin, indem ich dabei vorzüglich über Beziehungen der Isomerien dieser Säuren und der auf genanntem Wege wahrscheinlich daraus zu erhaltenen isomeren Phtalsäuren hoffe entscheiden zu können. Allerdings wird dabei vielleicht aus einer der isomeren Chlorbenzoësäuren nicht ganz allein *eine* isomere Dicarbonsäure erhalten werden, da der interessante Befund von Oudemans (diese Zeitschr. N. F. 5, 84) gezeigt hat, dass bei der Synthese der Phtalsäure nach Carius zugleich auch etwas Terephtalsäure gebildet wird.

Laboratorium des Herrn Professor Carius.
Marburg, März 1869.

Ueber krystallisirtes Bromtoluol und Paratoluidin.

Von H. Hübner und O. Wallach.

Bei unseren Versuchen über die Ableitung isomerer Verbindungen vom Toluol bemerkten wir, wenn Bromtoluol mit rauchender Schwefelsäure behandelt worden war, an dem von der Schwefelsäure nicht aufgenommenen Antheil ein bei geringer Abkühlung leicht erfolgendes Erstarren. Die so erhaltene Krystallmasse wurde bei gewöhnlicher Zimmerwärme nicht wieder flüssig, sondern schmolz erst bei 28—29° C. Da bei dieser Behandlung möglicherweise das Bromtoluol durch die Schwefelsäure umgewandelt worden sein konnte, so kühlten wir sowohl mit alkoholischem Schwefelkalium von etwas beigemengtem Benzylbromid befreites, sowie nur durch Destillation gereinigtes Bromtoluol so weit ab, dass es zu einer aus grossen Tafeln zusammengesetzten farblosen Krystallmasse erstarrte. Diese Krystallkuchen schmolzen aber stets in kurzer Zeit in der Zimmerwärme.

Darauf wurde dies Bromtoluol destillirt und die bei 178—179°, die genau bei 181° und die bei 182° siedenden, vollständig getrockneten Mengen von ungefähr je 40 Grm. ebenfalls abgekühlt. Die so erhaltenen Krystallkuchen schmolzen sämmtlich wieder in der Zimmerwärme am wenigsten leicht die höchst siedenden Theile, in denen sich lange Zeit Krystallblätter erhielten.

Alle diese aus den verschiedenen Bromtoluolmengen abgeschiedenen Krystalle blieben aber unverändert, wenn man sie aus der abgekühlten, mit Flüssigkeit getränkten Krystallmasse herausnahm und auf Papier trocknete, sie zeigten dann alle den Schmelzpunct von 28—29° und erstarrten sehr leicht sogleich unter 28°, besonders bei Berührung mit einem zurückbehaltenen Krystall dieser Verbindung.

Hieraus geht hervor, dass in dem so oft verwendeten und analysirten Bromtoluol eine bei gewöhnlicher Wärme krystallisirende Verbindung vorhanden ist.

Es fragt sich nun: durch was wird diese krystallisirte Verbindung flüssig erhalten? Man hat hier eine ähnliche, nicht ganz leicht zu entscheidende Frage, wie beim Nitrotoluol. Es kann das flüssige Bromtoluol ein Gemisch aus verschiedenen isomeren Bromtoluolen sein, deren ja mehrere nach den für die Chemie so überaus fruchtbringenden Anschauungen von Kekulé vorauszusehen waren, oder es kann eine Verunreinigung das krystallisirende Bromtoluol flüssig erhalten. Diese Frage hoffen wir in kürzester Zeit beantworten zu können.

Vorläufig scheint es noch möglich, dass man es nur mit einer Verunreinigung des Bromtoluols zu thun hat, da so sehr viele Abkömmlinge desselben untersucht worden sind und man nie isomere Abkömmlinge bemerkte; freilich auch nicht nach ihnen suchte.

Aus dem hier mitgetheilten Verhalten des Bromtoluols erklärt es sich auch, warum wir das sich vom Bromnitrotoluol ableitende Toluidin noch nicht ausführlich beschreiben konnten, obgleich wir nur *eine* Base durch Erwärmen des Bromnitrotoluols mit Zinn und Salzsäure und anhaltendem Behandeln des Bromtoluidins mit Natriumamalgam erhalten zu haben glauben. Es ist freilich auch denkbar, dass 2 Bromtoluole unter den angeführten Verhältnissen nur 1 Toluidin geben.

Die von uns erhaltene Base zeigt die allergrösste Aehnlichkeit mit dem Pseudotoluidin von Rosenstiehl. Unsere, durch eine Verbrennung und Wasserstoffbestimmung als rein erkannte Verbindung siedet stetig bei 196° (nicht corr.), Rosenstiehl giebt den Siedepunct des Pseudotoluidins bei 198° an. Die Base ist noch bei —21° flüssig und bildet ein sehr lösliches, in langen Nadeln krystallisirendes salzsaures Salz und eine ebenfalls sehr lösliche, in kleinen derben Nadeln krystallisirende schwefelsaure Verbindung.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass der eine von uns, um zu zeigen, dass man aus Benzol die isomeren Homologen des Benzols bilden kann, in Bibrombenzol für die 2 Bromatome 2 Methylgruppen einzuführen versucht, um so aus dem Benzol ein isomeres Xylol zu dem von Fittig, bei seinen umfassenden Untersuchungen über die Homologen des Benzols, aus Bromtoluol dargestellten Xylol zu gewinnen.

Auch dieser Versuch muss so lange zurückgehalten werden, bis man weiss, ob aus Brom und Toluol ein oder mehrere Bromtoluole entstehen.

Göttingen, den 14. März 1869.

Ueber das Verhalten von Chromnatrium und Chlorkalium im Dampf gewisser Metalle, namentlich im Natriumdampf. Von F P. Le Roux. — Erhitzt man Steinsalz im Natriumdampf auf Dunkelrothgluth, so bemerkt man, dass die Metalldämpfe in die Masse des Steinsalzes eindringen mit einer Geschwindigkeit, die grösser als 1 Cm. in der Stunde ist. Die von den Dämpfen durchdrungene Masse strahlt mehr Licht aus, als die andere durchsichtig gebliebene. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigt das von Natriumdampf durchdrungene Chlornatrium einen schön gelben Farbenton, jedoch übt eine solche gelbe Platte bei spectralanalytischer Untersuchung auf hindurchgehendes weisses Licht keinen Einfluss aus. Unter bis jetzt nicht bestimmbaren Verhältnissen, die aber von der Zeit und nicht von einer Wirkung des Lichtes abhängen, ändert sich die gelbe Farbe in eine violette, ganz ähnlich der des Lackmus und die wie diese Dichroismus zeigt. — Kaliumdampf bewirkt mit Steinsalz dieselben Erscheinungen. Der Verf. hat auch Versuche angestellt, ob der Natriumdampf durch eine dünne Chlornatriumplatte hindurchgehe, ähnlich wie bei den Versuchen von Deville Wasserstoff durch das Platin hindurchging. Das Resultat dieser Versuche war ein negatives. — Metallisches Natrium greift das Chlornatrium nicht an, wohl aber geschieht dieses durch Natron. Eine kleine Menge von Natron genügt um 2 Kochsalzoberflächen so hermetisch mit einander zu verbinden, dass dazwischen befindliches Natrium monatelang seinen Metallglanz behält. — Beim Erhitzen von natürlichem Chlorkalium im Natrium- oder Kaliumdampf finden keine solche Erscheinungen statt. Die Masse des Salzes färbt sich nicht, sondern überzieht sich im Kaliumdampfe nur mit einer intensiv blauen Substanz, welche die Chemiker für ein Subchlorür halten. (Compt. r. 67, 1022.)

Ueber die Anwendung des Principes der Araeometrie bei der quantitativen chemischen Analyse. Von Dr. Wilhelm Gintl. — Der Verf. hat eine Herrichtung anfertigen lassen, die zu relativen Gewichtsbestimmungen dienen soll, und in diesem Sinne, als einfacher und was das Wichtigste ist billiger, eine Wage bei vielen gewichtsanalytischen Bestimmungen zu ersetzen vermöchte, zumal da wo es auf absolute Genauigkeit nicht ankommt. Ein hohler Metallkörper (Fig. 1 *A*) aus möglichst dünnem Blech gefertigt, von der Form eines durch beiderseitig aufgesetzte Kegelstutzen geschlossenen Cylinders, ist so eingerichtet, dass er sich etwa bei *c* nach Art einer Federbüchse öffnen und schliessen lässt. An seinem oberen Ende bei *b* trägt er in der Richtung der verlängerten Hauptaxe stehend ein flaches leicht abschraubbares Stäbchen *k*, das an einer der breiteren Flächen eine 100theilige Scala trägt. An dem oberen Ende dieses Stäbchens bei *d* befindet sich ein leichtes, bequem abnehmbares Schälchen *h*. Die Dimensionen des Instrumentes und seiner Theile wählt man vortheilhaft so, dass die Höhe des Metallkörpers *A* (den Verf. „Schwimmcylinder" nennt) von *a*—*b* gemessen, im geschlossenen Zustande 23—24 Cm., sein Querdurchmesser $3^1/_2$—4 Cm. beträgt. Die Länge des Stäbchens *k* hätte dann von *b*—*d* gemessen 17—18 Cm. zu betragen. Die Dimensionen dieses Stäbchens (das Verf. „Halstheil" nennt) wären vortheilhaft so gewählt, dass die Breite desselben etwa 4 Mm., die Dicke $^1/_2$—1—$1^1/_2$ Mm. betrüge. Die Länge der an der Breitseite aufgetragenen hundertheiligen Scala kann 15 Cm. betragen, wo dann die Länge je eines Scalenintervalles = $1^1/_2$ Mm. wird, und ist dieselbe so anzubringen, dass der Nullpunct der von unten nach aufwärts zu laufend numerirten Scala etwa $^1/_2$—1 Cm. weit über dem Ansatzpuncte des Halstheiles bei *b*, der 100. Theilstrich derselben etwa 2 Cm. unter dem Aufsatzpunct des Schälchens *h*, bei *d*, zu liegen kömmt. Die Theilung selbst kann sich entweder blos auf Hundertstel beschränken, oder es kann dieselbe bis auf $^1/_4$ von jedem Hundertstel belaufen, wo sie dann für gewöhnliche Zwecke hinreichend ist. Im Allgemeinen genügt es blos die Zehner der Scala durch Ziffern zu markiren. Das Schälchen *h* endlich ist bei einem Querdurchmesser von $2^1/_2$—3 Cm. genügend gross gewählt. Will man nun mit einem so construirten Gefässe eine Gewichtsverhältnissbestimmung aus-

führen, so verfährt man in folgender Weise. Es wäre beispielsweise der Wassergehalt einer Gyps-Sorte aus dem Gewichtsverluste zu ermitteln: Man bringt zu diesem Ende in den Hohlraum des Instrumentes, das man ein für allemal durch eingebrachte Schrottkörner (kleinster Gattung) soweit belastet hat, dass es im Wasser etwas über 3 Viertheile der Länge des Schwimmcylinders einsinkt, einen für die Vornahme der Entwässerung bestimmten Tiegel und senkt nun das wohl geschlossene Gefäss (dessen Verschluss begreiflich wasserdicht sein muss) in ein mit Wasser gefülltes, genügend hohes und weites Cylinderglas. Man bringt nunmehr auf das Schälchen *h* des völlig aufrecht schwimmenden Instrumentes ein für die Aufnahme der Substanz (des Gypses) bestimmtes Gefäss, etwa ein dünnes Uhrgläschen, eine Scheibe Glanzpier o. d. m., und legt nun soviel feiner Schrottkörner oder Eisenfeilspähne zu, bis das Instrument genau bis zum Nullpunct der Scala am Halstheile einsinkt. Es lässt sich dieses Einstellen auf die Marke 0, namentlich bei Anwendung feiner Eisenfeilspähne als Belastungsmaterial, bei nur einiger Uebung leicht und mit ziemlicher Genauigkeit erzielen, zumal wenn man in der Weise abliest, dass man das Auge in die Ebene des Flüssigkeitsniveaus bringt, und den Moment des Erscheinens des betreffenden Theilstriches unter dem Flüssigkeitsniveau als Normale festhält. Hat man also durch vorsichtiges Zulegen des Belastungsmateriales eine möglichst scharfe Einstellung auf die Marke 0 erreicht, so bringt man auf das, für die Aufnahme der Substanz bestimmte Uhrgläschen, langsam und in kleinen Portionen soviel von der zu untersuchenden Substanz (Gyps), bis das Instrument eben bis zum 100. Theilstrich der Scala einsinkt und diesen Stand constant beibehält. Man nimmt nunmehr das mit der Substanz so beschickte Uhrgläschen von dem Schälchen *h* ab, entfernt das Instrument selbst aus dem Wasser, trocknet von aussen gut ab und bringt, nachdem man den im Innern des Schwimmcylinders befindlichen Tiegel aus diesem entnommen, die auf dem Uhrgläschen enthaltene Gypsmenge (natürlich mit Vermeidung eines Gewichtsverlustes) in denselben, und vollführt nun auf geeignete Weise die Entwässerung der Gypsprobe. Nach Vollendung dieser Operation bringt man den wohl erkalteten Tiegel wieder in das Innere des Instrumentes, und senkt dieses, abermals wohl verschlossen und unter derselben Belastung, wie sie vor dem Versuche zur Einstellung auf die Marke 0 nöthig war, in das mit Wasser gefüllte Cylinderglas. Nachdem man nun abgewartet hat, bis das Instrument, das nunmehr, weil um den Gewichtsverlust (des Gypses) leichter, nicht mehr bis zur Marke 100, sondern weniger tief einsinken wird, einen constanten Stand eingenommen hat, liest man den diesem Stande entsprechenden Theilstrich an der Scala ab, und findet an der Anzahl der Theilstriche, um die das Instrument nun weniger tief eingesenkt erscheint, genau die Anzahl der Procente an Wasser, die in dem untersuchten Gyps enthalten waren. Erschiene z. B. das Instrument nun blos bis zum Theilstrich 70 eingetaucht, würden also 30 Theilstriche der Scala über das Niveau der Flüssigkeit herausragen, so betrüge der gefundene Wassergehalt des untersuchten Gypses 30 Proc. Nach einfachen Betrachtungen wird die Richtigkeit des so erhaltenen Resultates ohne Zweifel verständlich sein. Ist das Instrument nur irgend gut gearbeitet, ist es ferner so belastet, dass es völlig lothrecht schwimmt, und ist der Halstheil desselben möglichst gleichmässig, sowie die Scalentheilung richtig, so sind, sofern die Temperatur und derart die Dichte der Flüssigkeit, mit der operirt wird, sich zwischen dem Anfangs- und End-

Fig. 1.



versuche nicht wesentlich geändert hat, die in solcher Weise erzielbaren Resultate mehr als hinreichend genau, und mit den mittelst einer guten Wage erreichten, gut übereinstimmend. Mit genauer construirten Instrumenten aber lassen sich, zumal dann, wenn man die Dicke des Halstheiles etwas geringer nimmt, die Länge desselben und somit auch die der Scala etwas grösser wählt, wo dann die einzelnen Intervalle grösser ausfallen, und dann ein schärferes Ablesen möglich ist, absolut genaue Resultate erhalten, wenn man zugleich die Fehlerquellen in Erwägung zieht, die Grösse der Fehler bestimmt und in Rechnung setzt. Solche Fehlerquellen sind namentlich, wie schon erwähnt, Ungleichmässigkeit des Halstheiles, Unrichtigkeit der Scalentheilung, Schwankungen der Temperatur innerhalb der zwischen dem Anfangs- und Endversuche liegenden Zeit, Unreinheit des Schwimmcylinders, und endlich ein Benetztsein des über dem Flüssigkeitsniveau stehenden Halstheiles. Was die ersten beiden Momente, als Ungleichmässigkeit des Halstheiles und Unrichtigkeit der Scalentheilung anbelangt, so lassen sich diese beiden nun freilich nicht leicht vollkommen vermeiden; dagegen lässt sich ihr Einfluss auf die Richtigkeit der Resultate vollkommen beseitigen, wenn man sich für ein gegebenes Instrument in ähnlicher Weise, wie man das bei nicht calibrirten Buretten zu thun genöthigt ist, auf empirischem Wege ein für allemal eine corrigirte Scala entwirft, an der man für die gefundenen Zahlen die corrigirten Werthe abliest; die Herstellung einer solchen corrigirten Scala bietet aber keine wesentliche Schwierigkeit, man hat eben nichts weiter zu thun, als die einem der Scalenintervalle entsprechende Belastung zu ermitteln und mit dieser Grösse alle andere Scalenintervalle zu vergleichen. Schwankungen der Temperatur der Flüssigkeit während der zwischen einem Anfangs- und Endversuche verstreichenden Zeit werden im Allgemeinen so gering sein, dass sie kaum irgend in die Wagschale fallen.

Fig. 2.



Anwendung der Schwimmwage zur Kohlensäurebestimmung. Die dazu nöthige Herrichtung besteht aus zwei cylindrischen Glasgefässen *B* und *C* (Fig. 2), durch gut schliessende Korkpfropfen verschliessbar, die mittelst der durch die Bohrungen der Pfropfe hindurchgehenden, gut eingepassten Glasröhren *aaa* und *bbb* mit einander so verbunden sind, dass das kleinere *B* über dem weiteren *C* gestellt und getragen wird. Beide Röhren *aaa* sowohl wie *bbb* münden in das Gefäss *B* unmittelbar unter dem Pfropfen, während aber *bbb* frei in das grössere Gefäss *C* hineinragt und hier nahe beim Boden des Gefässes mündet, führt das Rohr *aaa*, nachdem es den Pfropfen des Gefässes *C* durchsetzt hat, in ein kleineres, eben auch durch einen Pfropfen verschliessbares Gefäss *D*, und reicht bis nahe an den Boden dieses Gefässes. Durch ein zweites kurzes Röhrenstück *ee* communicirt dieses Gefäss *D* mit der äusseren Atmosphäre, während es anderseit, wenn die Pfropfen aufgesetzt werden, durch diese Röhrenverbindungen gehalten, in das Innere des Gefässes *C* etwas excentrisch zu stehen kommt. Durch das stumpfwinklig gebogene Rohr *ddd* wird das Gafäss *C*, durch das gerade Röhrenstück *ii* für das Gefäss *B* die Verbindung mit der äusseren Atmosphäre hergestellt. Der Zwischenraum zwischen den Gefässen *B* und *C* muss so gewählt sein, dass man das Gefäss *B*, während man den Pfropfen desselben festhält, bequem abnehmen kann. Soll der Apparat gebraucht werden, so

füllt man das Gefäss *D* bis etwa über die Hälfte mit conc. Schwefelsäure (beziehungsweise mit conc. Salpetersäure), den durch das Gefäss *D* nicht erfüllten Raum des Gefässes *C* mit Chlorcalciumstückchen, in das Gefäss *B* aber bringt man etwas Wasser und setzt nun sämmtliche Pfropfen auf. Um nun eine Kohlensäurebestimmung mittelst des früher besprochenen Instrumentes auszuführen, verfährt man in folgender Weise: Man bringt den, wie oben angegeben, gefüllten Kohlensäurebestimmungs-Apparat in den Hohlraum des Instrumentes, verschliesst dieses, setzt das für die Aufnahme der zu untersuchenden Substanz bestimmte Uhrgläschen o. d. a. auf, senkt das Instrument in den mit Wasser gefüllten Cylinder und belastet noch so weit, bis es zur Marke 0 der Scala einsinkt. Man legt nun wieder auf das Uhrgläschen vorsichtig soviel von der zu untersuchenden Substanz auf, bis das Instrument bis zum Theilstrich 100 der Scala einsinkt. Die so abgemessene Substanz bringt man nunmehr in das Gefäss *B* des inzwischen wieder aus dem Instrumente entnommenen Kohlensäurebestimmungs-Apparates, setzt den Pfropfen desselben alsdann wieder gut auf, und schliesst die Aussenmündung des Röhrchens *ii* mit einem kleinen Wachspfröpfchen. Saugt man nun mittelst eines an das Rohr *ddd* angesetzten Kautschuckschlauches vorsichtig Luft aus dem Gefässe *C*, so steigt die Säure aus dem Gefässe *D* durch das Rohr *aaa* nach aufwärts, gelangt so in das Gefäss *B* und in Berührung mit der zu zersetzenden Substanz, während die durch die Zersetzung frei gewordene Kohlensäure durch das Rohr *bbb* in das Gefäss *C* gelangt, und nachdem sie durch das in diesem enthaltene Chlorcalcium getrocknet wurde, durch *ddd* entweicht, oder sie tritt, wenn man nach dem Saugen die Mündung von *ddd* verschliesst, durch das Rohr *aaa* in das Gefäss *D* und entweicht, durch den Rest der in diesem Gefässe enthaltenen Schwefelsäure getrocknet, durch das Rohr *cc*. Nachdem so die Zersetzung der betreffenden Substanz völlig erreicht ist, entfernt man durch Saugen bei *ddd*, während das Wachspfröpfchen bei *ii* entfernt wird, oder durch Saugen bei *cc*, während *ii* geschlossen bleibt, den Rest der Kohlensäure aus dem Apparate, bringt denselben, nachdem er gehörig erkaltet ist, wieder in das Instrument, senkt dieses gehörig verschlossen und unter derselben Belastung, wie sie vor dem Versuche zum Einsenken auf die Marke 0 nöthig war, in die Flüssigkeit, und liest, nachdem dasselbe einen constanten Stand angenommen hat, an der Scala den Theilstrich ab, bis zu welchem das Instrument nunmehr einsinkt. Die Anzahl der Theilstriche, die über dem Flüssigkeitsniveau erscheinen, ist gleich der Anzahl der Procente an Kohlensäure in der untersuchten Substanz.

(K. böhm. Gesellsch. d. Wissensch. Prag 1868.)

Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern. — *Sechster Theil. Reduction des Essigsäure-Anhydrids zu Aethylalkohol*; von Eduard Linnemann. — Essigsäureanhydrid wirkt auf Natriumamalgam heftig ein; da es nie vollständig gelingt, alle Feuchtigkeit auszuschliessen, so tritt sofort der Geruch des Aldehyds auf. Setzt man Wasser zu, während noch überschüssiges Amalgam vorhanden ist, so wird der Aldehydgeruch anfangs stärker, dann verschwindet er, und die Lösung enthält neben viel Natriumacetat Aethylalkohol. Die Bildung des letzteren erklärt Verf. durch folgende Gleichungen:

$$1.\quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O - O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\} \qquad 2.\quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\} + H_2 = \left.\begin{matrix}2C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$$

$$3.\quad \left.\begin{matrix}2C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\} + 2H_2 = \left.\begin{matrix}2C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Des Verf's' Verfahren ist folgendes: Zu 250 Grm. fein gepulvertem, 4 Proc. Natrium enthaltendem Amalgam, die in einem mit Eiswasser umgebenen Kölbchen sind, werden allmälig 15 Grm. Essigsäureanhydrid gegossen, die Masse dabei stets wieder zu Pulver verarbeitet. Tritt beim Schüt-

teln und Stehen keine Erhitzung mehr ein, so fügt man Schnee hinzu, der beim Umschütteln rasch zerfliesst; man fügt dann noch Wasser und etwas frisches Amalgam zu, lässt stehen, entfernt kleine Mengen eines aromatisch riechenden öligen Nebenproductes durch Filtriren durch befeuchtete Filter, sättigt mit Pottasche, zieht ab und entwässert den Alkohol mit Pottasche. Nachdem der letztere zur Entfernung der letzten Spuren höher siedender Substanzen sechsmal vorsichtig aus dem Wasserbad destillirt war, erhielt Verf. 15 Grm. Alkohol aus 400 Grm. Essigsäureanhydrid. Der Alkohol ging, nochmals mit geglühter Pottasche entwässert, bei Destillation aus dem Wasserbad und von Platin unter 0,742 M. Druck vollständig bei 77—77,5° über, hatte bei 19° C., verglichen mit Wasser von gleicher Temperatur, das spec. Gew. 0,8086 (Mittel zweier übereinstimmender Versuche). — Das daraus erhaltene Jodür destillirte von Platin, aus dem Wasserbad unter 0,740 M. Druck vollständig bei 71—71,5°, und hatte bei 19°C. das spec. Gew. 1,9265.

Siebenter Theil. Synthese des normalen primären Gährungspropylalkohols. Von Demselben. — Entsprechend der Darstellung des Aethylalkohols aus Essigsäureanhydrid hat Verf. normalen Propylalkohol aus Propionsäureanhydrid dargestellt. Die Propionsäure war gewonnen aus Propionitril, letzteres nach bekannter Methode aus ätherschwefelsaurem Kalium und Cyankalium dargestellt und von beigemengtem Cyanäthyl durch Destillation mit verdünnter Salzsäure befreit. Aus 20 Kilogrm. ätherschwefelsaurem Kalium und 20 Kilogrm. Cyankalium erhielt Verf. 2650 Grm. bei 96—97° siedendes, angenehm ätherisch riechendes Propionitril. Das durch Zersetzung des daneben entstandenen Cyanäthyls erhaltene salzsaure Salz wog trocken 270 Grm., war aber nicht, wie man erwarten sollte, reines salzsaures Aethylamin, sondern ein Gemisch von Aethylamin, Diäthylamin- und Triäthylaminsalz, nur Spuren von Salmiak enthaltend.

Die Umwandlung des Propionnitrils in Propionsäure bewirkt Verf. nicht durch alkoholische Kalilauge, sondern durch Schwefelsäure, nach folgendem genau einzuhaltenden Verfahren: 7 Thl. Schwefelsäure werden mit 3 Thl. Wasser verdünnt; 1 Thl. dieser Säure wird mit 1 Thl. Propionitril in kleinen Portionen vermischt, letztere erst nach dem Erkalten zu grösseren Mengen vereinigt. Nach 12stündigem Stehen wird das klare Gemisch noch 6 Stunden lang am aufsteigenden Kühler im Wasserbad erhitzt, worauf sich 2 Schichten bilden, deren untere nach einiger Zeit erstarrt. Beide Schichten werden in gleicher Weise, aber getrennt von einander, auf propionsaures Natrium und noch unzersetztes Propionitril verarbeitet, indem man die Säure und das Nitril von Schwefelsäure und Ammoniak abdestillirt (aus der erstarrten Schicht nach Wasserzusatz), das Destillat mit Natronlauge schwach übersättigt, das unzersetzte Nitril abscheidet und von neuem mit Schwefelsäure behandelt; nach dreimaliger Behandlung blieben nur geringe Mengen des Nitrils unzersetzt. Die Lösung des propionsauren Natriums wurde so lange mit kleinen Mengen von Aetznatron gekocht, als noch Ammoniakgeruch auftrat, dann mit Salzsäure eben neutralisirt und auf dem Wasserbad eingedampft. Im Gegensatz zu der verbreiteten Angabe, das aus Propionitril bereitete Natriumpropionat krystallisire nicht und sei mit Acetat verunreinigt, erhielt Verf. das Natriumpropionat in schönen Krystallen; der schwerlöslichste Theil lieferte durch Fällen mit Silbernitrat sofort reines propionsaures Silber. 2650 Grm. Propionitril lieferten 3000 Grm. trockenes Natriumpropionat. Das durch Schmelzen entwässerte Salz ist an mässig trockener Sommerluft sehr wenig zerfliesslich.

Verf. erhielt weder bei Einwirkung von Phosphorchlorür, noch von Phosphorchlorid, noch von Phosphoroxychlorid auf trockenes Natriumpropionat eine günstige Ausbeute an Propionsäureanhydrid; im besten Fall entstanden statt 67 Thl. reinen Anhydrids nur 23 Thl. eines unreinen, bei 150 bis 160° siedenden, aus dem kein reines durch Destillation zu erhalten war. Am vortheilhaftesten erhält man das Anhydrid durch Einwirkung von Chlorpropionyl auf Natriumpropionat. Aus dem entwässerten fein gepulverten Natriumsalz wurde Propionsäure durch Ueberleiten von trockener

Salzsäure abgeschieden und durch einen trockenen Luftstrom in gelinder Wärme von Salzsäure vollständig befreit. Die reine Säure siedete bei 0,760 M. Druck bei 140,5° (corr.), hatte bei 18° C. das spec. Gew. 0,992. Chlorpropionyl bildet sich leicht bei gelindem Erhitzen von Propionsäure (3 Mol.) mit Phosphorchlorür (1 Mol.). Da das Chlorpropionyl möglichst frei von Salzsäure sein muss, muss man längere Zeit am aufwärts gerichteten Kühler kochen, auch durch das abdestillirte Chlorid trockene Luft leiten; diese, sowie die bei der Reaction entwickelte Salzsäure führen soviel des leicht flüchtigen Chlorids mit fort, dass nur 46 Proc. der theoretischen Menge erhalten werden; die entweichenden Gase sind daher in Natronlauge zu leiten zur Wiedergewinnung des verflüchtigten Chlorids als Propionsäure. Reines Propionsäureanhydrid, aus dem Rohproduct der Einwirkung von Chlorpropionyl auf Natriumpropionat durch fractionirte Destillation gewonnen, siedet bei 164—166°, riecht wie Essigsäureanhydrid und hat bei 18° C. das spec. Gew. 1,01. Aus 2000 Grm. Natriumpropionat erhielt Verf. 70 Grm. unreines, viel Propionsäure enthaltendes, unter 150° siedendes Anhydrid, 150 Grm. vom Siedep. 150—160°, 400 Grm. vom Siedep. 160—164° und 350 Grm. reines vom Siedep. 164—166°.

Bei der Umwandlung des Propionsäureanhydrids in Propylalkohol wandte Verf. auf 20 Grm. Anhydrid 300 Grm. eines 5 Proc. Natrium enthaltenden Amalgams an, und erhielt aus je 100 Grm. des bei 160—164° siedenden Anhydrids 4 Grm. Propylalkohol; ein stark riechendes, in Wasser unlösliches, zwischen 100 und 300° siedendes öliges Nebenproduct tritt viel reichlicher auf, als bei der Reduction des Essigsäureanhydrids. Den erhaltenen Alkohol vom Siedep. 87—94° hält Verf. noch nicht für ganz rein, seine Verschiedenheit vom Isopropylalkohol ist aber dargethan durch Oxydation des Alkohols mit Chromsäure, bei welcher Aldehydgeruch auftritt, und Propionsäure, aber keine Kohlensäure entsteht; ferner durch Darstellung des bei 68—72° siedenden Propylbromürs und des Propyljodürs, welches eine dem Jodäthyl ähnlich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,7012 bei 18° C. ist, die bei 0,760 M. Druck bei 102,5° (corr.) siedet.

Achter Theil. Versuche zur Umwandlung von Isopropylalkohol in Butylalkohol. Von Alfred Siersch. — Verf. hat aus Glycerin dargestelltes Isopropyljodür durch Behandlung mit alkoholischem Cyankalium in Isobuttersäurenitril übergeführt, letzteres durch Zink und Salzsäure in eine Aminbase verwandelt, und aus deren salpetrigsaurem Salz einen Alkohol vom Siedep. 75—78° erhalten, der bei —4° nicht fest wurde, in Wasser in allen Verhältnissen löslich war, und dem Isopropylalkohol ähnlich roch. Es ist zweifelhaft, ob eine homogene Substanz vorlag, die Analyse stimmte mit der Formel eines Hydrats $2C_4H_{10}O + H_2O$; das aus dem Alkohol dargestellte Jodür siedete zwischen 90 und 100°, enthielt 69,9—70,0 Proc. Jod; C_4H_9J verlangt 69,0.

Bei der Darstellung des Isobuttersäurenitrils entstehen als Nebenproducte Isopropylcyanür und Aetherarten. Ein im Kühler gebildeter krystallinischer Ansatz schied bei Behandlung mit Wasser den von Markownikoff beschriebenen Aethylisopropyläther ab, der gereinigt bei 53,5 bis 55° siedete. (Ann. Ch. Ph. 148, 249. Forts. von d. Z. N. F. 3, 248; das. 4, 65, 284 u. 285.)

Isopropyl- und Diisopropylamin. Von Alfred Siersch. — Ein Gemenge beider Basen erhielt Verf. beim Destilliren des rohen aus Isopropyljodür und Cyankalium dargestellten Isobuttersäurenitrils mit Salzsäure. Die aus dem salmiakfreien Salz abgeschiedenen Basen liessen sich leicht durch Destillation trennen.

Isopropylamin NC_3H_9 (s. Gautier, d. Z. N. F. 4, 704) ist eine leicht bewegliche, brennbare, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit von 0,690 spec. Gew. bei 18° C., siedet unter 0,743 M. Druck constant

bei 31,5°, riecht ammoniakalisch, etwas nach Häringslake. Das *Chlorhydrat* bildet sehr zerfliessliche Nadeln, das *Chloroplatinat* in Wasser und Alkohol schwerlösliche goldglänzende Schüppchen. — Die Eigenschaften des Isopropylamins unterscheiden es von dem von Mendius aus Propionitril erhaltenen Propylamin. Verf. hat ferner das Isopropylamin in den entsprechenden Alkohol umgewandelt und dabei Isopropylalkohol erhalten.

Diisopropylamin NC_6H_{15} ist eine wasserhelle, leicht brennbare, in Wasser schwerlösliche Flüssigkeit von 0,722 spec. Gew. bei 22° C., siedet unter 0,743 M. Druck bei 83,5—84°, riecht ammoniakalisch, schmeckt laugenhaft. Das *Chlorhydrat* bildet sehr zerfliessliche Nadeln, das *Chloroplatinat* grosse rothgelbe Tafeln, leicht in Wasser und in Alkohol, schwer in Aetheralkohol löslich. (Ann. Ch. Pharm. 148, 263.)

Ueber das Atropin, die Atropasäure und die mit ihr isomere Zimmtsäure. Von K. Kraut. — 1. Käufliches Atropin ist bisweilen durch eine andere Base verunreinigt, welche beim Auflösen des Atropins in kochendem Barytwasser sich in Oeltropfen ausscheidet, die beim Erkalten harzartig erstarren. Ihr Platinsalz scheidet sich aus viel kochendem Wasser als hellgelber, feinschuppiger Niederschlag aus, der über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $(C_{18}NH_{25}O_4, HCl)_2, PtCl_4$ hat.

Tropasäure wird fast frei von Atropasäure erhalten, wenn man zur Zersetzung des Atropins Barytwasser von 58° anwendet, die Lösung 8 Tage stehen lässt und ab und zu wieder auf 58° erwärmt. Die letzten Mutterlaugen der wässerigen Lösung der so erhaltenen Säure hinterlassen wenig einer zähen glasartigen Masse, die beim Erhitzen mit Barytwasser noch Atropasäure, daneben aber kein Tropin mehr liefert. — Reine Tropasäure entsteht ferner, wenn man die Lösung des Atropins in überschüssiger Salzsäure 8 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt; dabei wird das Atropin in der angegegebenen Zeit nicht vollständig zersetzt. — Bei der Darstellung des Calciumsalzes der Tropasäure erhielt Verf. 1. die früher beschriebenen Tafeln $(C_9H_9O_3)_2Ca + 4H_2O$, der eine Winkel derselben beträgt 100° 39′ (106° in des Verf. früherer Mittheilung ist Schreib- oder Druckfehler anstatt 100°). Sie verloren über Schwefelsäure 14,68—14,82 Proc. Wasser, dann bei 100° noch bis zu 1 Proc., niemals aber volle 16,29 Proc., welche die Formel verlangt. Verf. vermuthet, dass ein ähnlich aussehendes wasserärmeres Salz beigemengt sei; er erhielt einmal Tafeln, die neben Schwefelsäure nicht an Gewicht abnahmen. Wird das Salz mit $4H_2O$ in der Mutterlauge erhitzt, so wird es undurchsichtig weiss. 2. Nadeln eines wasserfreien Salzes, welche weder neben Vitriolöl, noch bei 200° an Gewicht verloren, bei längerem Liegen in der kalten Mutterlauge völlig in Tafeln übergingen, 10,98 Proc. Calcium enthielten; die aus ihnen abgeschiedene Säure schmolz bei 119,5—120°, war löslich in Wasser, unlöslich in Benzol. 3. Nadeln und Krystallkrusten mit 4,41 bis 10,66 Proc. Krystallwasser. Tropasaures Calcium und Baryum verlieren bei 100—120 stündigem Erhitzen auf 100° langsam an Gewicht. Tropasaures Calcium verliert beim Erhitzen im Wasserstoffstrom über 200° nur Bruchtheile eines Procentes am Gewicht, geht dabei nicht in atropasaures Calcium über; das Erhitzen darf aber nicht länger als 2 bis 3 Stunden dauern. Es wird bei 220° rascher zersetzt unter Bildung von neutralen Oeltropfen von Bittermandelölgeruch, sowie von kohlensaurem, atropasaurem und isatropasaurem Calcium.

Isatropasäure erhielt Verf. einmal in geringer Menge, als er ein Gemenge von Atropin und Barytkrystallen mit weniger Wasser, als zum Lösen nothwendig, auf 125° erhitzte. Atropasäure bildet bei anhaltendem Erhitzen mit Baryumhydrat auf 140 bis 160° keine Isatropasäure. Nach Beobachtungen von H. Guthe krystallisirt die Isatropasäure in mikroskopischen, monoklinen Tafeln, Combinationen der Basis mit der wenig ausgedehnten Säule. Die Winkel der Basis betragen etwa 88,6° und 92°; die Orthodiagonale verbindet die spitzen Winkel. Die Isatropasäure wird durch Chromsäure in

Sproc. Lösung nicht verändert, nimmt bei mehrtägigem Behandeln mit Natriumamalgam keinen Wasserstoff auf, zerlegt Jodwasserstoffsäure von 1,625 spec. Gew. nicht wesentlich. Bei Behandlung mit Bromdampf nahm sie nur 13 Proc. an Gewicht zu; beim Erhitzen mit Brom und Wasser entstand eine aus weingeistiger Lösung durch Wasser pulverig fällbare Säure mit 51,10 Proc. Brom ($C_9H_8Br_2O_2$ verlangt 51,95 Proc.), verschieden von der aus Atropasäure durch Brom entstehenden.

Durch 10 stündiges Erhitzen von Atropin mit rauchender Salzsäure auf 100°, Ausschütteln mit Aether und Abdampfen der ätherischen Lösung erhielt Verf. einen halbfesten Kuchen; beim Behandeln mit Benzol bleibt Tropasäure ungelöst, die Benzollösung hinterlässt beim Verdunsten einen amorphen bernsteingelben harzigen Rückstand, der an kochendes Wasser nur wenig Säure abgiebt, in Weingeist und Aether dagegen, auch in kohlensauren Alkalien löslich ist und aus letzterer Lösung durch Salpetersäure unverändert gefällt wird. Die amorphe Säure ist ebenfalls der Formel $C_9H_8O_2$ entsprechend zusammengesetzt, giebt aber an kochendes Wasser keine Atropasäure ab und scheidet beim Auflösen in Benzol keine Isatropasäure aus; wird sie anhaltend mit Barytwasser gekocht, so scheidet sich körniges isatropasaures Baryum aus; bei wochen- bis monatelangem Stehen unter Wasser geht sie in Isatropasäure über[1]).

II. Zur Ableitung von Schlüssen auf die *Constitution der Atropasäure* hat Verf. folgende Versuche angestellt:

1. Durch Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zerfällt die Atropasäure glatt in Benzoësäure und Kohlensäure nebst einer Spur von Ameisensäure.

2. Wird Atropasäure (2 Grm.) mit Kaliumhydrat (40 Grm.) geschmolzen bis zur lebhaften Gasentwicklung, so entsteht nur sehr wenig einer festen, der Benzoësäure ähnlichen Säure; wird aber das Schmelzen unterbrochen, sobald die Entwicklung eines leuchtend brennenden Gases beginnt, so entsteht Ameisensäure und Alphatoluylsäure (Schmelzp. 76—76,4°). Das Calciumsalz der letzteren $(C_8H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$ krystallisirt in langen Nadeln, dem benzoësauren Calcium sehr ähnlich; das nämliche Calciumsalz erhielt Verf. mit aus Vulpinsäure dargestellter Alphatoluylsäure.

3. Atropasäure, mit Salzsäure von 1,18 spec. Gew. 6 Stunden auf 137° erhitzt, bildet eine amorphe chlorhaltige Säure, die beim Kochen mit Kaliumcarbonat Chlorkalium bildet, neben einer durch Mineralsäuren aus der alkalischen Lösung ausfallenden, in Aether und Benzol löslichen Säure, die durch anhaltendes Kochen mit Wasser in Isatropasäure übergeht. Verf. vermuthet, dass zunächst ein Additionsproduct von Salzsäure zu Atropasäure entsteht.

4. Durch Behandeln mit Natriumamalgam entsteht aus Atropasäure eine von der Homotoluylsäure verschiedene ölförmige *Säure* $C_9H_{10}O_2$; ihr Calciumsalz ist sehr leicht löslich, ihr Silbersalz $C_9H_9O_2Ag$ krystallisirt aus kochendem Wasser in Schuppen. — Aus diesen Thatsachen leitet Verf. für Atropasäure die Formel: $C''H.CH(C_6H_5).CO_2H$ ab, in welcher er ein zweiwerthiges Kohlenstoffatom annimmt. (Siehe die Originalabhandlung.)

III. Harnitz-Harnitzky (Ann. Ch. Pharm. 111, 194) erhielt aus Chloraceten und benzoësaurem Baryum, Bertagnini (das. 100, 125) aus Chloracetyl und Bittermandelöl Zimmtsäure. Ihre Angaben lassen es möglich erscheinen, dass sie eine der Zimmtsäure isomere Säure unter den Händen hatten; Verf. hat daher ihre Versuche wiederholt. — Chloraceten erhielt Verf. mit den von Harnitz-Harnitzky angegebenen Eigenschaften. Aber dasselbe bildete beim Erhitzen mit benzoësaurem Baryum auf 100° keine Zimmtsäure; ebensowenig wurde letztere aus benzoësaurem Natrium

1) Das von mir (diese Zeitschr. N. F. 2, 397) beobachtete Auftreten von Atropasäure unter den Producten der Einwirkung von Salzsäure auf Atropin wird vom Verf. weder erwähnt, noch bestritten. L.

oder Silber und bei Temperaturen von 140, 160, 195 und 205° bei jedesmal 12stünd. Erhitzen erhalten. Aether entzieht der erhitzten Masse etwas Benzoësäure, verunreinigt durch Spuren eines Körpers, der wohl Chromsäure reducirt, dabei aber nicht Bittermandelöl, sondern Aldehydgeruch entwickelt. Beim Erhitzen von Silberacetat mit Chloraceten auf 205° entsteht keine Crotonsäure. Bertagnini's Angaben dagegen fand Verf. richtig, die aus Chloracetyl und Bittermandelöl entstehende Zimmtsäure völlig identisch mit der aus Perubalsam gewonnenen. Beide zerfallen beim Erhitzen mit einer Lösung, welche 8 Proc. Kaliumbichromat und eine entsprechende Menge Schwefelsäure enthält, glatt nach der Gleichung:

$$C_9H_8O_2 + 2O_2 = C_7H_6O + 2CO_2 + H_2O.$$

Ausser Benzoësäure und Kohlensäure tritt keine andere Säure auf. Beim Schmelzen von Zimmtsäure mit Kaliumhydrat erhielt Verf. neben Benzoësäure und Essigsäure nur eine kleine Menge einer fast amorphen schwerlöslichen Säure, welche Chromsäure nicht reducirt, beim Erhitzen fast vollständig verkohlt. (Ann. Ch. Pharm. 147, 107; 148, 236 u. 242.)

Chemische Untersuchungen über die hydraulischen Cemente. Von E. Fremy. — Die Untersuchungen des Verf. führten zu folgenden Resultaten: 1. Jeder hydraulische Cement ist ein Gemenge von Puzzolane und Kalk. Das Erhärten desselben rührt von der Einwirkung des Kalkhydrates auf die Puzzolane her und nicht von der Wasserbindung der während des Glühens erzeugten Silicate. Jeder Thon geht beim Glühen in Puzzolane über, es ist dieses eine Eigenschaft der wasserhaltigen kieselsauren Thonerde, auf welche fremde Körper, wie z. B. der Kalk ganz ohne Einfluss sind. Diese Umwandlung wird jedoch stark beeinflusst von den Bedingungen, unter denen die Calcination stattfindet. Ein einfaches Austrocknen genügt dazu nicht, erst wenn er auf 700°, also bis zur beginnenden Rothgluht erhitzt ist, wird er vollständig wasserfrei und verwandelt sich in Puzzolane. Erhitzt man länger und auf höhere Temperatur, so verliert die Masse nicht die Eigenschaften der Puzzolane, nur machen sich diese langsamer bemerkbar. Dass der Thon in ungeglühtem Zustande nicht die Fähigkeit besitzt, sich mit Kalk zu verbinden und durch Glühen zu Puzzolane wird, d. h. diese Fähigkeit erlangt, erklärt der Verf. dadurch, dass einerseits der Thon beim Glühen zu einer sehr porösen Masse wird, welche den Kalk absorbiren kann, so dass jetzt die Wirkungen der Capillaraffinität stattfinden können, auf welche Chevreul das Erhärten der hydraulischen Cemente zurückgeführt hat. Andererseits lässt sich aber leicht nachweisen, dass beim Glühen des Thons eine bestimmte Menge von Kieselsäure und Thonerde von einander getrennt und frei werden. Man braucht nur den zum Rothglühen erhitzten Thon mit Mineralsäuren zu behandeln, so kann man eine beträchtliche Menge von Thonerde ausziehen, was vorher nicht möglich ist. Da es nun durch directe Versuche nachgewiesen ist, dass Kieselsäure und Thonerde neben einander sich wie Puzzolane verhalten, ist die Umwandlung des Thons in Puzzolane leicht verständlich.

2. Die Puzzolane haben sehr abweichende chemische Zusammensetzung; sie können aus Kieselsäure und aus Thonerde in gewissen allotropischen Zuständen, aus geglühtem Thon, aus einfachen oder Doppelsilicaten bestehen, ohne auf die Magnesia-Verbindungen Rücksicht zu nehmen, deren hydraulische Eigenschaften von Deville nachgewiesen sind.

3. Beim Glühen eines thonigen Kalksteins können verschiedene binäre und tertiäre Puzzolane entstehen; die hydraulischen Eigenschaften des Productes werden dann von der Natur oder von dem Verhältniss, in welchem der Thon in dem Gemenge enthalten ist, und auch von der Temperatur bei der Calcination abhängen. (Compt. rend. 67, 1205.)

Ueber einige Eigenschaften der Cyansäure. Von L. Troost und P. Hantefeuille. — 1. *Dampfdichte der Cyansäure.* Auf die gewöhnliche Weise lässt sich die Dampfdichte der Cyansäure nicht bestimmen, weil, wenn man die flüssige Säure in den Ballon bringt, sie sich hier in Cyamelid verwandelt, welches sich erst bei einer Temperatur verflüchtigt, bei welcher man die Dampfdichte ohne Gefahr einer partiellen Zersetzung nicht mehr bestimmen kann. Die Verf. haben deshalb einen vorher luftleer gepumpten und auf die bestimmte Temperatur erhitzten Ballon sich mit den Cyansäuredämpfen füllen lassen. Zur Bereitung der Cyansäure wurde trockne Cyanursäure oder reines Cyamelid in einer auf 440° (mit siedendem Schwefel) erhitzten Röhre zersetzt und die Dämpfe in einer mit Eis und Chlorcalcium auf —20° abgekühlten Vorlage condensirt. Die Vorlage wurde dann von der Röhre mit dem Löthrohr getrennt und nachdem sowohl in ihr, wie in dem Ballon das Vacuum hergestellt war, beide mit einander in Verbindung gesetzt. Der Ballon wurde vor dem Zuschmelzen mehrere Male mit Cyansäuredampf gefüllt und wieder ausgepumpt. Ein dreifach durchbohrter Glashahn gestattete successive das Vacuum in dem Ballon herzustellen und ihn sich mit Dampf füllen zu lassen. Ein Manometer zeigte den Moment an, wo die Tension des Cyansäuredampfes gleich dem Atmosphärendruck war. Vor dem Zuschmelzen des Ballons wurde durch den Hahn eine freie Communication mit der atmosphärischen Luft hergestellt. Es wurden zwei Bestimmungen, die erste bei 100° und die andere bei 440°, ausgeführt. Sie ergaben die Dampfdichte = 1,51 und = 1,50, während die für die Formel CNHO als zweivolumig berechnete = 1,488 ist.

2. *Ausdehnungscoefficient der flüssigen Cyansäure.* Die Bestimmung geschah nach der von Is. Pierre (s. Jahresber. 1847—48, 60) angewandten thermometrischen Methode. Eine Thermometerröhre wurde in ein Kältegemisch von —20° gesetzt, auf dieselbe Weise und mit denselben Vorsichtsmassregeln, wie oben der Dampfdichteballon, mit Cyansäure gefüllt und zugeschmolzen, sobald sie bis zu einem bestimmten Theilstriche der in gleiche Raumtheile getheilten Röhre gefüllt war. Dann wurde daneben ein gutes Quecksilberthermometer angebracht und das Steigen in beiden Apparaten während der Erwärmung der Kältemischung genau verfolgt. Es wurde so der mittlere Coefficient der absoluten Ausdehnung von —20 bis —14° = 0,0003300, von —20° bis 0° = 0,0006999 und von —3° bis 0° = 0,0008450 gefunden. Der Ausdehnungscoefficient wächst demnach, wie bei den sehr flüchtigen Flüssigkeiten sehr rasch mit dem Steigen der Temperatur. Bei ungefähr 0° trübt sich die Flüssigkeit in Folge der Bildung von Cyamelid und das Volumen vermindert sich sobald die Temperatur steigt; bald wird diese Volumverminderung sehr beträchtlich, die Bildung von Cyamelid erfolgt rascher und rascher unter den von Wöhler beobachteten Erscheinungen und der Apparat wird zerschmettert.

3. *Dichtigkeit der flüssigen Cyansäure.* Das spec. Gewicht konnte nicht durch Wägen des zu den vorigen Versuchen benutzten Thermometers vor und nach dem Füllen bestimmt werden, weil dasselbe regelmässig zertrümmert wurde, bevor es die gewöhnliche Temperatur angenommen hatte. Der Apparat wurde deshalb so eingerichtet, dass, nachdem man das Niveau in der Röhre und die entsprechende Temperatur abgelesen hatte, die grösste Menge der Flüssigkeit in ein grösseres seitwärts am oberen Ende der Röhre angeschmolzenes Reservoir fliessen konnte, wo die Umwandlung in Cyamelid ohne Gefahr für den Apparat erfolgte. Dieser seitliche Recipient wird auf gewöhnliche Temperatur gehalten, während man die in die Kältemischung eingetauchte Thermometerkugel füllt. Im Momente des Zuschmelzens wird abgelesen 1. die Tension des Dampfes, um die kleine Gewichtsvermehrung in Rechnung bringen zu können, welche durch den im seitlichen Recipienten enthaltenen Dampf bewirkt wird, 2. die Temperatur des beständig umgerührten Kältegemisches und 3. das von der Säure im Thermometer eingenommene Volumen. Dann neigt man den Apparat, damit die grösste Menge der Flüssigkeit in den seitlichen Recipienten gelangt, lässt hier die

Umwandlung erfolgen und wiegt darauf. Auf diese Weise wurde das spec. Gewicht bei — 20° = 1,1558 gefunden, woraus sich unter Berücksichtigung des obigen Ausdehnungs-Coefficienten das spec. Gewicht bei 0° = 1,140 ergiebt. (Compt. rend. 67, 1195.)

Einwirkung des electrischen Funkens auf das Sumpfgas. Von M. Berthelot. — Wenn man fortgesetzt electrische Funken durch reines Sumpfgas schlagen lässt, so scheidet sich Kohle ab und das Volumen vergrössert sich rasch, aber es sind mehrere Stunden erforderlich, um das Gas vollständig zu zersetzen. Die Reaction erfolgt nicht glatt nach der Gleichung $CH_4 = C + 2H_2$, denn 100 Vol. Sumpfgas gaben bei zwei übereinstimmenden Versuchen nur 181 Vol., was mit den 1860 von Buff und Hofmann erhaltenen Resultaten übereinstimmt. Dieses rührt aber nicht von einer unvollständigen Zersetzung des Sumpfgases, sondern vielmehr von der Bildung von Acetylen her, von dem 13,5—14 Proc. in dem gasförmigen Zersetzungsproduct enthalten ist. Setzt man die Einwirkung des Funkens noch mehrere Stunden fort, so scheidet sich kaum noch Kohle ab und die Quantität des Acetylens wird kaum (um höchstens 0,5 Proc.) vermindert. Es folgt hieraus, dass die Hälfte des Sumpfgases sich nach der Gleichung: $2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$ zersetzt. Beim Beginn des Versuches findet sogar die Zersetzung fast ausschliesslich nach dieser letzteren Gleichung statt. Als der Verf. die Wirkung des electrischen Funkens immer nach kurzer Zeit unterbrach und vor der Fortsetzung des Versuchs jedesmal das gebildete Acetylen durch Absorption entfernte, erhielt er aus 100 Vol. Sumpfgas 39 Vol. Acetylen. Es hatte sich danach $^4/_5$ des angewandten Gases in Acetylen und Wasserstoff zersetzt. Es lässt sich hierauf eine Bereitungsmethode des Acetylens gründen, die leichter als die bekannten Methoden ist. Man braucht nur Sumpfgas oder noch einfacher Leuchtgas in langsamem Strom durch eine enge Röhre zu leiten und durch diese gleichzeitig beständig electrische Funken schlagen zu lassen. Zur Reinigung leitet man das Gas in das Kupferreagenz. — Die Bildung von Acetylen erklärt jedoch für sich noch nicht, warum sich das Gasvolumen bei den obigen Versuchen nicht verdoppelte, was doch hätte stattfinden müssen, da das Acetylen das gleiche Volumen Wasserstoff enthält. Es rührt diese Volumverminderung von der Umwandlung des Acetylens in polymere Verbindungen her, von denen sich das Benzol dampfförmig in dem Gase und andere theerartige Kohlenwasserstoffe in der abgeschiedenen Kohle leicht nachweisen lassen. Die Rechnung ergiebt danach, dass sich die Hälfte des Sumpfgases in Acetylen, $^3/_8$ in condensirtere Kohlenwasserstoffe verwandelt und nur $^1/_8$ sich in Kohlenstoff und Wasserstoff zersetzt. — Mischt man das Sumpfgas mit dem 2-, 4- oder 9fachen Vol. Wasserstoff, so wird es durch den electrischen Funken doch immer unter Abscheidung von Kohle zersetzt und das bei vollständiger Zersetzung gebildete Acetylen beträgt nie mehr als $^2/_3$ der für eine vollständige Umwandlung berechneten Menge. (Compt. rend. 67, 1188.)

Ueber die Auflöslichkeit schwerlöslicher Verbindungen in wässerigen Zuckerlösungen Von Dr. Max Jacobsthal. — Für die Rübenzuckerindustrie ist es von Wichtigkeit das Verhalten der wässerigen Zuckerlösung zu solchen schwerlöslichen Verbindungen zu kennen, welche in dem Fabricationsgange selbst erzeugt werden. Die früheren in dieser Richtung angestellten mangelhaften Versuche hat der Verf. ergänzt. Er untersuchte das Verhalten der Zuckerlösung gegen schwefelsauren, kohlensauren, oxalsauren, citronensauren, basisch phosphorsauren Kalk und kohlensaure Magnesia. Auf diese Salze liess er reines Wasser und Zuckerlösungen von 5, 10, 15, 20, 30 Procentgehalt wirken, indem er von den unlöslichen Verbindungen einen Ueberschuss anwandte, die Lösungen mit den Salzen zunächst auf einem Wasserbade einige Zeit erhitzte, das verdampfte Wasser ersetzte und nun die Kolben 4—5 Tage unter häufigem Umschütteln stehen liess. Von dem Ungelösten

wurde sodann abfiltrirt und in einem aliquoten Theile des Filtrats die Menge des gelösten Salzes bestimmt. Bei der Bestimmung des gelösten schwefelsauren Kalks beseitigte er die Zuckermenge der Lösung nach dem Invertiren durch Schwefelsäure durch Gährung, verdampfte dann zur Trockne und verkohlte sie in einer Platinschale. Bei den übrigen Salzen fürchtete er durch den Aschengehalt der Hefe zu grosse Fehler zu machen und verkohlte deshalb die Massen unter Zusatz von Schwefelsäure nach Scheibler's Methode und rührte die Kohle schliesslich in einer Platinschale in einer Muffel aus Platinblech. Der Verf. stellt seine Resultate in zwei Tabellen zusammen, von denen die eine angiebt, wie viel von den unlöslichen Salzen in 1000 Cc. der verschiedenen Zuckerlösungen aufgenommen wird, während die andere die Zahlen enthält, welche angeben, wie viel in jedem Falle von den Salzen in der in der Zuckerlösung enthaltenen Menge Wasser gelöst sein würde. Wir wollen die beiden Tabellen in folgende eine zusammenfassen:

	Lösung von 0 Proc.	Lösung von 5 Proc.	Darin sind 968 Cc. HO.	Lösung von 10 Proc.	Darin sind 936 Cc. HO.	Lösung von 15 Proc.	Darin sind 904 Cc. HO.	Lösung von 20 Proc.	Darin sind 872 Cc. HO.	Lösung von 30 Proc.	Darin sind 808 Cc. HO.
$CaOSO_3$	2,0950	1,0160	2,0100	1,7240	1,8120	1,5930	1,7620	1,5385	1,7615	1,3330	1,6195
$CaOCO_2$	0,02685	0,03565	0,03680	0,02795	0,02985	0,02355	0,02605	0,02170	0,02185	0,00845	0,01015
$CaOC_2O_3$	0,03295	0,01705	0,04680	0,02870	0,03065	0,01225	0,01355	0,00800	0,00915	0,00095	0,00120
$3CaO.PO_5$	0,02900	0,02820	0,02915	0,01035	0,01105	0,01390	0,01535	0,01785	0,02045	0,00475	0,00585
$3CaO.C_{12}H_3O_{11}$	1,81270	1,5784	1,63060	1,3843	1,47895	1,5051	1,66495	1,4835	1,66685	1,1538	1,79925
$MgOCO_2$	0,31710	0,19950	0,20610	0,19320	0,20640	0,19425	0,21185	0,21315	0,2440	0,2835	0,35085

Aus dieser Tabelle, die der Verf. auch noch durch graphische Darstellung veranschaulicht, ergiebt sich, dass die Salze in Wasser mehr löslich sind als in den verschiedenen Zuckerlösungen. Je concentrirter die Zuckerlösung ist, desto weniger von den Salzen wird aufgenommen. Hier macht allein die kohlensaure Magnesia eine Ausnahme, dieses Salz möchte deshalb von den hier untersuchten Salzen besonders zur Melassebildung mitwirken. Aus diesen Resultaten erklären sich manche schon früher gemachte Beobachtungen; so z. B. die von Cunze beobachtete Abscheidung von oxalsaurem Kalk aus Dicksaft. Letzterer konnte als 30proc. Lösung nicht die Menge oxalsauren Kalkes in Lösung halten, die im Dünnsaft als 5proc. Zuckerlösung enthalten war.

(Z. d. Ver. f. Rübenz.-Ind. im Z. V. 1868, 649.)

Methode zur Titrirung des Kupfers. Von A. Rümpler. — Verf. setzt zu einer schwach sauren Kupferlösung Jodkalium. Bekanntlich scheidet sich dann Kupferjodür ab unter Freiwerden von Jod. Dieses freie Jod titrirt er mit unterschwefligsaurem Natron und berechnet aus dem Jod das Kupfer. Er macht darauf aufmerksam, dass die Kupferlösung kein Chlor und keine salpetrige Säure enthalten darf, dass also kein Königswasser zum Auflösen der Kupferprobe zu verwenden ist. Auch Eisenoxyd darf nicht in der Lösung sein. Verf. schlägt deshalb vor, das Kupfer zunächst durch Schwefelwasserstoff zu fällen, das Schwefelkupfer dann zu oxydiren und die Lösung zu titriren, oder aber man giesst die Kupferlösung in Ammoniak, filtrirt von dem Eisenoxydhydrat ab, säuert mit Schwefelsäure an und titrirt. — Rümpler weist darauf hin, dass eine Kupferlösung von bestimmtem Gehalt mit Jodkalium gerade wie eine Jodlösung benutzt werden kann, um

das unterschwefligsaure Natron zu stellen. — Der Verf. hofft auch das Eisenoxyd in Lösungen durch die Bestimmung des auf Zusatz von Jodkalium abgeschiedenen Jods bestimmen zu können. (J. pr. Chem. 105, 193.)

Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers in alkalischer Lösung durch Kupferoxyd. Von A. Claus. — Reichardt hat bekanntlich vor einigen Jahren als Producte der obigen Reaction Gummi und Gummisäure ($C_6H_5O_{10}$) angegeben. Der Verf. hat diese Angaben zu controliren gesucht. Um eine grössere Menge der aus dem Zucker entstehenden Säure zu bekommen, übergoss er frisch aus Kupfervitriol gefälltes und nachher ausgewaschenes Kupferoxyd mit Traubenzucker-Lösung und wenig Kalilauge, die so oft erneuert wurde, als die alkalische Reaction verschwunden war. Die Einwirkung wurde bei gewöhnlicher Temperatur (12—14° C.) vorgenommen und durch häufiges Schütteln befördert. Nachdem etwa 80 Grm. Kupferoxyd (entsprechend 36 Grm. Zucker) reducirt waren, wurde die rothe Flüssigkeit vom Kupferoxydul abfiltrirt, mit Essigsäure ausgesäuert und mit Bleizuckerlösung gefällt. Nach gehörigem Auswaschen wurde der Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelblei bei einer 40° nicht überschreitenden Temperatur abgedampft. Nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs wurde die Lösung mit Ammoniak neutralisirt und nun die eine Hälfte mit Chlorcalcium, die andere mit Chlorbaryum gefällt. Die beiden Niederschläge waren nach dem Trocknen bei 100° rein weiss. Von Krystallisation konnte bei ihnen nichts gefunden werden. Die trocknen Salze enthalten Mengen von Calcium und Baryum, welche den Formeln $CaC_3H_2O_5$ und $BaC_3H_2O_5$ entsprachen. Die freie Säure wäre danach $C_3H_4O_5$[1], eine Formel, welche nahezu mit der von Reichardt angegebenen $C_6H_5O_{10}$[2]) übereinstimmt. Die Salze, welche Reichardt analysirte, aber müssen nach dem Verf. noch Wasser enthalten haben. Die vom Verf. gefundene Säure entspricht der Formel der Oxymalonsäure. Um sie frei zu bekommen, zersetzte er das Calcium- oder Baryumsalz durch Schwefelsäure, schüttelte mit Aether und liess den letzteren verdunsten. So bekam er die Säure in säulenförmigen, sehr zerfliesslichen Krystallen. Eine Analyse davon hat er nicht machen können. Die Oxymalonsäure ist jedenfalls nicht das Hauptproduct von der Einwirkung von alkalischer Kupferlösung auf Traubenzucker, nur geringe Mengen derselben bilden sich, zugleich entstehen Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure neben dem von Reichardt gefundenen Gummi. Der Vorgang ist also ein sehr complicirter, Verf. ist mit dem näheren Studium desselben noch beschäftigt. (Z. d. Ver. f. Rübenz.-Ind. im Z. V. 1868, 562.)

Ueber die Einwirkung von Jodäthyl auf Glycocoll- und Diglycolamidsäure-Verbindungen und eine neue Bildungsweise des Diäthylglycocolls und der Aethylglycolamidsäure. Von W. Heintz. — Verf. beschreibt eine Anzahl vergeblicher Versuche, den Glycocolläther zu erhalten. Derselbe wurde nicht gebildet bei Einwirkung einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Jodäthyl auf Glycocollsilber bei 100°, auch nicht bei Einwirkung einer ätherischen Lösung von Jodäthyl auf mit metallischem Kupfer gemischtes, bei 120° getrocknetes Glycocollkupfer, und endlich nicht bei Einwirkung einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Jodäthyl auf Glycocollblei bei 100°. — Unter den Producten der Einwirkung von Jodäthyl auf Glycocollsilber und Glycocollblei konnte Diäthylglycocoll nachgewiesen werden; Verf. vermuthet, im letzteren Fall sei ursprünglich Diäthylglycocolläther gebildet worden, weil die wässerige Lösung, aus welcher das Diäthylglycocoll erhalten wurde, eine alkalische Reaction zeigte, die nicht durch Durchleiten von Luft, wohl aber durch längeres Erhitzen verschwand; Diäthylglycocolläther reagirt alkalisch, Diäthylglycocoll neutral — Glycocollsilber ist in Wasser schwer löslich; krystallisirtes Diäthylglycocollkupfer

---

1) C = 12, O = 16. 2) C = 6, O = 8.

hat die Formel $C_{12}H_{21}CuN_2O_8 + 4H_2O$, nicht $C_{12}H_{21}CuN_2O_8 + 3H_2O$ (s. diese Zeitschr. N. F. 2, 740).

Beim Erhitzen von diglycolamidsaurem Silber mit ätherischer oder alkoholischer Lösung von Jodäthyl auf 100° erhielt Verf. theils in Aether löslichen Aethyldiglycolamidsäureäther, theils dessen in Aether unlösliche Jodwasserstoffverbindung. Der *Aethyldiglycolamidsäureäther* $C_{10}H_{19}NO_4$ ist eine Flüssigkeit, die im Luftstrom bei 200 bis 220° langsam überdestillirt, ohne dabei ins Kochen zu kommen. Von einer geringen Verunreinigung durch eine jodhaltige Substanz wurde er gereinigt durch Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Wasser und Silberoxyd. Beim Kochen mit Barymhydrat liefert er ein schwer lösliches Baryumsalz, aus welchem nach Abscheidung des Baryums durch Schwefelsäure *äthyldiglycolamidsaures Kupfer* $C_6H_9CuNO_4$ dargestellt wurde. Es bildet nicht sehr lösliche blaue mikroskopische quadratische Tafeln, die bei 110° nicht an Gewicht abnehmen. — Die Aethyldiglycolamidsäure ist in Alkohol löslicher als die Diglycolamidsäure und kann durch Behandlung mit demselben und nachherige Ueberführung in ihr schwer lösliches Baryumsalz von letzterer frei erhalten werden. (Ann. Ch. Pharm. 145, 214.)

Analyse des Ferrocyancadmiumkaliums. Von C. Herrmann, stud. pharm. — Der aus Cadmiumsulphat durch überschüssiges Kaliumeisencyanür gefällte Niederschlag hat bei 110° getrocknet die Zusammensetzung $FeCy_6CdK_2 + H_2O$. (Ann. Ch. Pharm. 145, 235.)

Oxydation der Essigsäure zu Oxalsäure. Von Dr. Ferdinand Lossen. — Werden 1 Thl. Natriumacetat, 1 Thl. Natriumhydrat und 2 Thl. Kaliumpermanganat in wenig Wasser gelöst, die Lösung eingekocht und die trockne Mischung unter stetem Umrühren bis zu einer Temperatur, bei welcher Kaliumoxalat noch nicht zersetzt wird, so lange erhitzt, bis eine Probe mit Wasser keine grüne Lösung mehr giebt, so lässt sich im wässerigen Auszug der Schmelze leicht Oxalsäure nachweisen. Die Permangansäure wird dabei theilweise zu Mangansuperoxyd, theilweise zu Manganoxyd reducirt. (Ann. Ch. Pharm. 148, 174.)

Ueber einige Verbindungen und Zersetzungsproducte der Triglycolamidsäure. Von Dr. Wilh. Lüddecke. — Die Triglycolamidsäure wurde nach der von Heintz (Ann. Ch. Pharm. 122, 257) angegebenen Methode dargestellt mit der Abänderung, dass die Monochloressigsäure nur in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst wurde, weil bei concentrirterer Flüssigkeit mehr Triglycolamidsäure gebildet wird. — Salze, in welchen nur 1 At. Wasserstoff der Säure durch Metall vertreten ist, vermochte Verf. nicht zu erhalten.

Salze, in welchen 2 At. Wasserstoff durch Metall vertreten sind. — *Kaliumsalz* $NC_6H_7O_6K_2 + H_2O$. Aus der auf ein kleines Volum verdampften wässerigen Lösung von 1 Mol. Triglycolamidsäure und 1 Mol. Kaliumcarbonat scheidet Alkohol nach längerem Stehen zolllange Nadeln ab, die durch nochmaliges Auflösen und Fällen durch Alkohol zu reinigen sind. Unlöslich in Alkohol und Aether, die wässerige Lösung reagirt sauer. Schmilzt in der Hitze unter Entwicklung brennbarer Gase. Wird bei 110° wasserfrei, indem 10,26 Proc. Krystallwasser entweichen, also mehr als Verf.'s Formel verlangt; Verf. schreibt dies dem Umstand zu, dass das Salz hygroscopisch ist. — *Baryumsalz* $NC_6H_7O_6Ba + H_2O$. 10–15 Thl. Wasser werden mit 1 Thl. Triglycolamidsäure und der entsprechenden Menge Baryumcarbonat oder Baryumhydrat gekocht; beim Erkalten entstehen in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln; dieselben sind sechsseitige Säulen des rhombischen Systems mit gerader Endfläche oder mit spitzem Rhombenoctaeder und Doma. Verliert bei 120° das Krystallwasser, wird erst bei 200–210° zersetzt; die Lösung reagirt sauer. — *Bleisalz* $NC_6H_7O_6Pb + 2H_2O$.

Seitlich stark abgestumpfte klinorhombische Säulen von 37° 30′ und 142° 30′ mit verschiedenen Hemidomen. Löst sich in circa 30 Thln. Wasser, verliert bei 110—120° das Krystallwasser, zersetzt sich erst bei 210°. — Kocht man wässerige Triglycolamidsäure mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat, so scheidet das grünliche Filtrat beim Verdunsten apfelgrüne, kaum etwas gelblich gefärbte Blättchen ab, die auch beim Verdunsten der Lösung im Vacuum keine bestimmte krystallinische Form zeigen, in Wasser und Essigsäure unlöslich, in verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löslich sind, kein Krystallwasser und einen bei verschiedenen Darstellungen zwischen 16 und 18 Proc. schwankenden Eisengehalt enthalten.

Neutrale Salze. Bei Behandlung von Triglycolamidsäure mit überschüssiger Kalilauge entsteht nur das oben beschriebene saure, kein neutrales Salz. — *Baryumsalz* $(NC_6H_6O_6)_2Ba_3 + 4H_2O$. Fällt beim Kochen von Triglycolamidsäure oder deren Ammoniaksalz mit überschüssigem Barymhydrat in dünnen perlmutterglänzenden quadratischen Tafeln. Verliert das Krystallwasser erst bei 180°. Unlöslich in Wasser, wird durch Salzsäure in Chlorbaryum und freie Triglycolamidsäure, durch Essigsäure in Baryumacetat und das oben beschriebene saure Baryumsalz zerlegt. — *Bleisalz* $(NC_6H_6O_6)_2Pb_3$. Eine klare Lösung von basischem Bleiacetat wird in einem Kolben bis zur Austreibung der Luft gekocht, dann mit soviel einer kochenden Lösung von triglycolamidsaurem Ammoniak versetzt, dass das Bleiacetat vorwaltet. Nach kurzem Kochen scheidet sich das Salz, grösstentheils am Boden festsitzend, in undurchsichtigen Blättchen, die dem neutralen Baryumsalz in der Form ähnlich sind, ab; verliert bei 180° nicht an Gewicht.

Bei der *Destillation der Triglycolamidsäure* erhielt Verf. ausser Wasser und der zurückbleibenden Kohle Ammoniak, Dimethylamin, Kohlensäure; die gasförmigen Producte enthalten wahrscheinlich Kohlenoxyd und einen Kohlenwasserstoff. Trimethylamin konnte (durch Behandlung mit salpetrigsaurem Kalium) nicht neben dem Dimethylamin nachgewiesen werden. Aus 45 Grm. Triglycolamidsäure wurden 4—5 Grm. Dimethylammoniumplatinchlorid erhalten. Letzteres Salz krystallisirte in grossen orangerothen rhombischen Säulen von 126° 37′ mit Domenflächen. — Bei Destillation des sauren Baryumsalzes entstehen wesentlich die nämlichen Producte.

Bei *Reduction der Triglycolamidsäure durch Zink und verdünnte Salzsäure* erhielt Verf. etwas Aethyldiglycolamidsäure. 25 Grm. Triglycolamidsäure lösten sich bei anderthalbtägiger Einwirkung vollständig. Das Zinksulfat wurde durch Auskrystallisiren möglichst entfernt; aus der Mutterlauge dann sowohl das Zink als die Schwefelsäure durch überschüssiges Baryumhydrat gefällt. Aus dem Filtrat schied sich zuerst neutrales triglycolamidsaures Baryum ab. Aus der Mutterlauge von diesem wurde durch Zerlegung mit Schwefelsäure eine Säure erhalten, die mit Kupferoxyd äthyldiglycolamidsaures Kupfer lieferte, daneben nur unbedeutende Mengen eines nicht näher untersuchten Kupfersalzes. Verf. giebt für die Bildung der Aethyldiglycolamidsäure die Gleichung:

$$C_6H_9NO_6 + 3H_2 = C_6H_{11}NO_4 + 2H_2O.$$

(Ann. Ch. Pharm. 147, 272.)

Ueber die Constitution der Diglycolsäure und eine neue Bildungsweise des Diglycolsäureäthers. Von W. Heintz. — Kolbe stellt (diese Zeitschr. N. F. 3, 48) für die Diglycolsäure die Formel

$$C_2\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2, 2HO = \begin{matrix}CO.OO\\|\\CH.CH_2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

auf, während derselben sonst die Formel $O<\begin{matrix}CH_2.CO.OH\\CH_2.CO.OH\end{matrix}$ beigelegt wird.

Zur Prüfung der K o l b e'sehen Ansieht, naeh weleher die Diglycolsäure eine Alkoholsäure ist, hat Verf. versneht, durch Einwirkung von Chloracetyl auf Diglycolsäureäther den Acetodiglycolsäureäther darzustellen. Beim Erhitzen von Diglycolsäureäther mit Chloracetyl eutwickelte sich etwas Chlorwasserstoff, den Verf. auf Reclmung von vorhandener Feuehtigkeit bringt; das nach dem Abdestilliren des Chloracetyls erhaltene Product zeigte aber — nach Reinigung durch Schütteln seiner ätherischen Lösung mit verdünnter Sodalösnng — die Eigenschaften des Diglycolsäureäthers; der destillirte Aether gab bei der Analyse etwa 1,5 Proc. Kohlenstoff weniger als die Formel des Diglycolsäureäthers verlangt, während der Acetodiglycolsäureäther 1,2 Proc. Kohlenstoff mehr als der Diglycolsäureäther enthält; auf die theilweise Zersetzung des letzteren beim Destilliren schiebt Verf. den zu niedrig gefnndenen Kohlenstoffgehalt. — Die Diglycolsäure bildet sich bekanntlich bei Einwirknng von Basen auf Monoehloressigsäure; die Erklärung, welche K o l b e (a. a. O.) von der Bildung der Diglyeolsäure giebt, schliesst die Annahme ein, dass das Chlor der Monochloressigsäure sich mit einem typischen Wasserstoffatom des Oxymethyls der Glyeolsäure vereinige. Verf. folgert, dass, wenn diese Anuahme K o l b e's richtig ist, die günstigsten Bedingungen zur Bildnng der Diglycolsäure gegeben sind, wenn man Diglycolsäureäther mit Monoehloressigäther erhitzt, indem dabei die Gegenwart von Basen und der Einfluss ihrer Verwandtschaft zum Chlor der Monochloressigsäure vollständig ausgeschlossen sind. Bei Einwirkung von Monochloressigäther auf Glycolsäureäther erhielt Verf. aber weder Salzsäure noch Diglycolsänreäther; die Einwirkung der beiden Aether auf einander vollendete sich selbst bei 36 stündigem Erhitzen auf 160—200° nicht, sondern erst bei schliesslichem 10 stündigem Erhitzen auf 210°. Dabei trat Schwärzung ein; es wurde aber keine Salzsäure gebildet, wohl aber Chloräthyl und eine geringe Menge eines Aethers, der zwar bei 230—250° siedet, aber nicht wie Diglycolsäureäther, sondern wie Dioxymethylen rieeht, beim Schütteln mit Wasser diesem saure Reaction ertheilt, ohne sich merklieh zu lösen und beim Kochen mit Kalkmileh nur glycolsaures Caleium, keine Spur von Diglycolat oder einem andern Caleinmsalz liefert. Verf. vermuthet, der Verlauf der Umsetznng könne naeh der Gleichnng

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} = O{<}\begin{array}{l} CH_2.CO.OC_2H_5 \\ CO.CH_2.OH \end{array} + C_2H_5Cl$$

stattfinden, die Zersetzung des gebildeten Aethers durch Calciumhydrat aber nach der Gleichung:

$$O{<}\begin{array}{l} CH_2.CO.OC_2H_5 \\ CO.CH_2.OH \end{array} + CaH_2O_2 = \underbrace{Ca{<}\begin{array}{l} OCO.CH_2OH \\ OCO.CH_2OH \end{array}}_{\text{glycolsaures Calcium}} + C_2H_5OH$$

Verf. wird den neuen Aether näher untersuehen. — Verf. betrachtet durch den beschriebenen Versueh K o l b e's Erklärung der Diglycolsäurebildung als widerlegt. Wollte man annehmen, bei der Bildung der Diglycolsäure verbinde das Metall im monochloressigsauren Salze sich mit dem dariu enthaltenen Chlor und zwei Molecüle des Restes gingen dureh Wasseraufnahme in Diglycolsänre über, so müsste die grösste Ausbeute von Diglycolsäure gewonnen werden beim Erhitzen der Lösung eines neutralen monochloressigsanren Salzes, sobald man nur Sorge trüge, dass die beim Koehen sauer werdende Flüssigkeit sofort wieder neutral werden könnte. Verf. hat sich aber dnreh Versuche überzeugt, dass bei anhaltendem Kochen von monochloressigsanrem Calcium mit überschüssigem frisch gefälltem Calciumcarbonat keine Diglyeolsäure, sondern nur Glycolsäure entsteht. — Verf. adoptirt demnaeh die von E r l e n m e y e r (diese Zeitschr. 1862, 337) gegebene Erklärung der Diglycolsäurebildung.

Mit der Formel $O{<}\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ CH_2.COOH \end{array}$ stimmt auch die vom Verf. (Ann. Ch. Pharm. 130, 262 u. 265) beschriebene Zersetzung der Diglycolsäure durch

Jodwasserstoff und Chlorwasserstoff. Verf. hat neuerdings gefunden, dass bei vielstündigem Erhitzen von Diglycolsäure mit rauchender Salzsäure auf 140° nicht nur Glycolsäure entsteht, sondern auch noch eine chlorhaltige Substanz, deren Chlor nicht direct durch Silbernitrat fällbar ist, sondern erst nach anhaltendem Kochen mit Ammoniak. Je mehr von dieser chlorhaltigen Substanz gebildet wird, um so mehr Glycolsäure ist nachweisbar, während letztere nicht nachweisbar ist, wenn nur Spuren der chlorhaltigen Substanz erhalten werden. Verf. schliesst daraus, das die Diglycolsäure bei anhaltendem Erhitzen mit rauchender Salzsäure in äquivalente Mengen von Glycolsäure und Monochloressigsäure zerfalle. Monochloressigsäure geht zwar in höherer Temperatur durch Wasser in Glycolsäure über, aber bei 12stündigem Erhitzen derselben mit rauchender Salzsäure auf 140° wird weder Glycolsäure, noch Diglycolsäure gebildet. — Bei Darstellung grösserer Mengen von Glycolsäureäther nach dem vom Verf. (Pogg. Ann. 114, 448) angegebenen Verfahren fand sich, dass dabei auch geringe Mengen Diglycolsäureäther entstehen. (Ann. Ch. Pharm. 147, 188.)

Ueber die Bestandtheile des Perubalsams. Von Marc Delafontaine. — Um die Differenzen in Bezug auf die Zusammensetzung und Constitution des Cinnameïns zu beseitigen, hat der Verf. diesen Körper von Neuem aus dem Perubalsam abgeschieden und untersucht. Der Balsam wurde in der Kälte mit einer möglichst geringen Menge von wässeriger Kalilauge behandelt, dann Wasser zu der erhaltenen Seife hinzugesetzt und das abgeschiedene Oel mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Dieses Cinnameïn scheint kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge von unzersetzt destillirbarem Zimmtsäure-Benzyläther und nicht destillirbarem Zimmtsäure-Zimmtäther zu sein. Unterwirft man es der Destillation, so siedet es gegen 305°, zersetzt sich aber theilweise und hinterlässt einen reichlichen harzigen Rückstand. Destillirt man rasch, so ist die Zersetzung nicht sehr bedeutend, bei langsamer Destillation dagegen beobachtet man im Hals der Retorte ein reichliches Sublimat von farblosen Nadeln, die aus Zimmtsäure bestehen. Gleichzeitig entwickeln sich dann gasförmige, empyreumatische, mit blauer Flamme brennbare Kohlenwasserstoffe und das Destillat geht bei erneuter Destillation zwischen 200 und 310° über, ohne dass das Thermometer irgendwo stationär wird. — Um jede secundäre Zersetzung möglichst zu vermeiden, wurde das nicht destillirte Cinnameïn mit der möglichst geringsten Menge von alkoholischem Kali verseift und die Masse mit Wasser behandelt. Darin löste sich zimmtsaures Kali und es schied sich ein Oel ab, welches durch fractionirte Destillation sich in Benzylalkohol (Siedep. 205°) und Zimmtalkohol (Siedep. 222°) zerlegen liess. Der Zimmtalkohol war fast farblos, flüssig und die Menge desselben betrug ungefähr die Hälfte von der des erhaltenen Benzylalkohols. Diese beiden Alkohole machen den Hauptbestandtheil des Oeles aus. Jedoch steigt, nachdem der Zimmtalkohol abdestillirt ist, das Thermometer noch beständig und zwischen 250—260° destillirt ein gelber, fast geruchloser Körper über, den der Verf. bis jetzt nicht näher untersucht hat. Schliesslich bleibt ein harziger Rückstand in der Retorte. — Versuche mit Proben von Cinnameïn, die von Plantamour vor 30 Jahren dargestellt waren, ergaben ähnliche Resultate. Als der Verf. einmal zur Zersetzung des Cinnameïns einen Ueberschuss von alkoholischem Kali anwandte, erhielt er ausser den oben erwähnten Producten noch Toluol, welches aber augenscheinlich durch Zersetzung des Benzylalkohols entstanden und nicht schon fertig gebildet in dem Balsam oder dem Cinnameïn enthalten war. (N. Arch. ph. nat. 33, 311.)

Bestimmung der Phosphorsäure in Pflanzenaschen, im Dünger, im Boden u. s. w. Von Th. Schloesing. — Der Verf. hat vor Kurzem (s. diese Zeitschr. N. F. 4, 567) eine Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure beschrieben, die auf einer vorherigen Umwandlung derselben in

Phosphoreisen beruht. Wenn man indess einen Thon oder irgend eine Ackererde, der man ein bekanntes Gewicht phosphorsaurer Salze zugesetzt hat, mit einem kieselsäurehaltigen Schmelzmittel und Eisenoxyd zum Weissglühen erhitzt, so erhält man gewöhnlich nicht die ganze Menge des Phosphors in der geschmolzenen Masse. Das gelingt aber vollständig, wenn man mit kieselsaurem Eisen zusammenschmilzt. Letzteres wird leicht durch Zusammenschmelzen von 28 Th. Eisenfeile, 80 Th. Eisenoxyd und 48 Th. Sand in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel erhalten. Die geschmolzene Masse wird vom überschüssigen Eisen abgegossen, zerstossen und gesiebt. Ihre Zusammensetzung variirt zwischen $^4/_3$ und $^5/_3$ FeO auf 1 SiO_2. Die zu analysirende Substanz wird mit diesem Silicate und mit gepulverter Gaskohle gemengt. Die Menge des Silicats wird so berechnet, dass die entstehende Schlacke noch Eisenoxyd enthält und an Kohle nimmt man ungefähr die Hälfte der zur vollständigen Reduction des Eisens erforderlichen Menge. Zum Glühen werden Thontiegel angewandt, die vorher mit einem fast trocknen, aus feiner Gaskohle und Zuckerwasser bereiteten Brei überzogen sind. Eine 3 Mm. dicke Schicht genügt um einen sehr festen wirklichen Kohlentiegel zu bilden. Es wird zuerst 5—6 Minuten bei allmälig steigender Hitze, dann 20—25 Minuten bei der höchsten mit dem Gebläse zu erreichenden Temperatur erhitzt. Man muss sich vorher davon überzeugen, dass man unter denselben Verhältnissen in einem Tiegel von gleicher Grösse Nietnägel vollständig schmelzen kann. Die Schlacke wird in einem eisernen, mit einem Kautschuckblatt bedeckten Mörser zerkleinert, dann der Regulus und die kleineren Metallkörnchen ausgelesen, zerstossen, mit Chlorkalium gemengt und in den in dieser Zeitschrift (N. F. 4, 567) beschriebenen Apparat gebracht. Versuche auf diese Weise mit phosphorsaurem Kalk und mit Gemengen von Thon und Kalk, denen eine bekannte Menge von phosphorsaurer Thonerde zugesetzt war, gaben gute Resultate. Compt. rend. 67, 1247.)

Ueber Zimmtsäure-Benzyläther. Von E. Grimaux. — Fremy erhielt aus dem Perubalsam zwei Körper, das flüssige Cinnameïn und das krystallisirte Metacinnameïn. Nach den Versuchen von Scharling und von Kraut ist der aus der ersteren Verbindung durch Verseifung entstehende Alkohol, dem Fremy den Namen Peruvin und die Formel $C_9H_{16}O$ gegeben hatte, nichts Anderes als Benzylalkohol. Da die Analysen von Scharling es aber unwahrscheinlich machen, dass das flüssige Cinnameïn reiner Zimmtsäure-Benzyläther ist, hat der Verf. diesen Aether künstlich dargestellt. Ein Gemenge von Alkohol, Benzylchlorid und gut getrocknetem zimmtsauren Natron wurde am aufwärts gerichteten Kühler so lange im Sieden gehalten, bis sich beim Erkalten kein zimmtsaures Salz mehr abschied. Die Reaction ist nach einigen Stunden beendigt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde Wasser hinzugesetzt, der breiartige Niederschlag mit Alkalilösung gewaschen, um freie Zimmtsäure zu entfernen und darauf mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess auf dem Wasserbade einen öligen Rückstand, der im Vacuum destillirt wurde. Gegen 100° ging ein leichtes dünnflüssiges Liquidum über, dann stieg das Thermometer rasch und bei 225—235° ging Zimmtsäure-Benzyläther als ein dickes Oel über, welches bei 0° nach einigen Stunden erstarrte. Durch Auflösen in Alkohol unter 40° und Abkühlen auf niedrige Temperatur wurde er vollständig gereinigt. Bei der Darstellung dieses Körpers zersetzt sich immer ein Theil desselben in freie Zimmtsäure und Benzylalkohol und diese Zersetzung ist um so stärker, je länger das Erhitzen fortgesetzt wird. Bei 150° in zugeschmolzenen Gefässen erhält man nur sehr wenig von dem Aether. Das oben erwähnte, bei der Reinigung des Aethers zuerst aufgefangene Destillat ist ein Gemenge von Benzylalkohol und Benzylchlorid.

Der reine Zimmtsäure-Benzyläther $C_9H_7OOC_7H_7$ bildet kurze glänzende, blendend weisse Prismen von angenehmem aromatischem Geruch. Er schmilzt bei 39° und kann selbst bei 0° mehrere Stunden flüssig bleiben. Bei unge-

fähr 350° zersetzt er sich unter Bildung von Zimmtsäure und öligen Substanzen. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Aether hinterlässt ihn beim freiwilligen Verdunsten als Oeltropfen, die später erstarren. Alkoholisches Kali zersetzt ihn schon in der Kälte, rasch bei Siedhitze. Wahrscheinlich ist Fremy's Metacinnameïn, welches er durch starkes Abkühlen des flüssigen Cinnameïns erhielt, reiner Zimmtsäure-Benzyläther und nicht, wie E. Kopp und Kraut annehmen, Styracin.

(Compt. rend. 67, 1049.)

Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor. Von A. Commaille. — Bei der Einwirkung von Ammoniak von 0,930 spec. Gew. (18 Proc. NH_3) auf runde Stücke von gewöhnlichem Phosphor, änderte sich die Form nicht, aber die Stücke wurden bis ins Centrum schwarz. Das dabei frei gewordene Gas bestand aus 10 Proc. Wasserstoff und 90 Proc. Phosphorwasserstoff. 2 Grm. Phosphor gaben bei gewöhnlichem Stubenlicht und bei 17° nach 14 Tagen 7 Cc. Gas; der Phosphor war bedeckt mit einer tief braunen Schicht. In der ammoniakalischen Lösung konnte keine Sauerstoffverbindung des Stickstoffs nachgewiesen werden. — Die weisslichen Krusten, womit die Phosphorstangen überzogen sind, wurden schmutzig gelb; in 12 Tagen hatten sich 12 Cc. Gas entwickelt, welches 50 Proc. Wasserstoff und 50 Proc. Phosphorwasserstoff enthielt. Das schmutzig gelbe Pulver schwärzte sich in Berührung mit concentrirtem Ammoniak nicht. — Amorpher Phosphor ist, wie Blondlot schon gefunden hat, ganz ohne Wirkung auf das Ammoniak.

Einwirkung von Ammoniak von 0,97 *spec. Gewicht* (7 *Proc.* NH_3) *auf gewöhnlichen Phosphor.* Die Körper blieben länger als 18 Monate bei gewöhnlichem Lichte vor einem Fenster mit einander in Berührung. Auf 1 Grm. des in kleine runde Stücke zerschnittenen Phosphors hatten sich ungefähr 10 Cc. Gas entwickelt, welches 59,05 Proc. PH_3 und 40,95 Proc. H enthielt. Der Phosphor war spröde, blätterig, matt gelb geworden und hatte sich mit einem zarten broncegrünen Häutchen überzogen. Beim Zerreiben wurde er grünlich gelb, beim Befeuchten mit Schwefelkohlenstoff grünlich braun, mit concentrirtem Ammoniak, wie Blondlot schon beobachtet hat, schwärzt er sich. In luftfreiem Wasser von 95° schmilzt er weder, noch verändert er seine Farbe; im directen Sonnenlicht färbt er sich nicht orangegelb, wie der Phosphorwasserstoff P_2H; beim Erhitzen an der Luft wird er roth und entzündet sich dann unter glänzendem Funkensprühen, wodurch er sich von dem gelben Stickstoffphosphor unterscheidet. Er raucht und leuchtet nicht an der Luft, entzündet sich nicht durch Reiben und kann trocken in einem Mörser fein pulverisirt werden. Er riecht nur schwach nach Phosphor und nimmt, wenn er mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und nachher in einem verschlossenen Gefäss aufbewahrt wird, einen Geruch, ähnlich dem des Schwefelammoniums, an. Es ist vollständig unlöslich in Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Mit Wasser zum Sieden erhitzt, entwickelt er kein Gas, aber schwache weissliche Nebel und das abdestillirte Wasser ist äusserst schwach alkalisch, während das zurückgebliebene schwach sauer ist. Kalte Schwefelsäure ist ohne Einwirkung, siedende löst ihn unter Bildung von Schwefel und Phosphortrisulfür. Gewöhnliche Salpetersäure greift ihn schon in der Kälte sehr heftig an, jedoch ohne ihn zu entzünden. Mit Kupfervitriol bildet er schwarzes Phosphorkupfer, aber niemals metallisches Kupfer, wie der gewöhnliche Phosphor. Beim Zerreiben mit chlorsaurem Kali findet heftige Detonation statt. Mit concentrirter Kalilauge entwickelt er Gas, aber diese Entwicklung hört bald wieder auf und beginnt erst beim Erhitzen wieder. Das jetzt sich entwickelnde Gas besteht fast nur aus Wasserstoff mit etwas Phosphordampf. Beim Erhitzen mit frisch bereitetem Baryt entwickelt sich kein Ammoniak. Zum Zweck der Analyse wurde der Phosphor in einer Röhre mit einer langen Schicht fein vertheiltem Siber bedeckt, dann die Luft in der Röhre durch Kohlensäure

erhitzt und der Phosphor erhitzt. Es bildete sich Phosphorsilber und ein Gas, welches über Kalilauge aufgefangen wurde. Die so erhaltenen Zahlen passen für die Formel P_3H. (Compt. rend. 68, 263.)

Ueber die Werthbestimmung des Indigos. Von Georg Leuchs. — Nach früheren Untersuchungen geben die Methoden, bei denen die Werthbestimmung desselben auf einer Zerstörung durch titrirte oxydirende Flüssigkeiten beruht, zu hohe Zahlen. Der Verf. versuchte nun das Indigblau durch reducirende Stoffe in Indigweiss überzuführen und dann die Menge des Oxydationsmittels zu bestimmen, das zur Rückbildung von Indigblau nothwendig sei. Zuerst liess er die Lösung von Indigweiss durch Luft verblauen. Er schüttelte mit Luft und mass das absorbirte Volum. Das berechnete (46,29) und gefundene Volum (46,0 und 45,5 Cc.) stimmten nahezu überein bei der Anwendung von reinem Indigblau, und auch bei gleicher Behandlung des im Handel vorkommenden Indigos bekam er nicht nur unter sich übereinstimmende Zahlen, sondern auch Gewichtsmengen, welche mit den durch Wägung erhaltenen sehr gut stimmten. Indessen war der Apparat und die ganze Methode zu complicirt, um in die Praxis Eingang zu finden. Besser eignet sich zu einer schnellen Bestimmung des Indigblau folgender Weg: Indigblau wird durch Vitriol und Kalkmilch in Indigweisslauge übergeführt, die klare Lösung dann zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydammoniak gebracht und schliesslich die Menge des entstandenen Eisenoxyduls durch $^1/_{10}$ Normallösung von chromsaurem Kali titrirt. Verf. löste 10 Grm. Indigo in 3 Liter Wasser unter Zuhülfenahme von 35 Grm. Kalk und 30 Grm. Vitriol. Die Lösung wurde vor der Luft durch eine Schicht Petroleum geschützt. Directe Versuche zeigten schon, dass gleiche Mengen dieser Lösung gleiche Mengen Eisenoxyd reduciren und dass dabei die Reaction nach der Gleichung verläuft:

$$C_{16}H_6NO_2 + Fe_2O_3 = 2FeO + C_{16}H_5NO_2 + HO.$$

Der Verf. empfiehlt zur Herstellung der Indigweisslösung 1,31 Grm. der zu prüfenden Indigosorte in einem hohen, cylindrischen, gut zu verschliessenden Gefässe, so mit Kalk und Vitriol zu versetzen, dass die Lösung 300 Cc. einnimmt. 100 Cc. der klaren Lösung setzt man dann zu $66^2/_3$ Cc. einer mit Schwefelsäure angesäuerten $^1/_{10}$ Lösung von Eisenalaun, filtrirt und titrirt 100 Cc. des Filtrats mit $^1/_{10}$ Chromlösung. Hat man letztere aus einer Maassröhre zufliessen lassen, die in $^1/_5$ Cc. getheilt ist, so entspricht jeder Theilstrich 1 Proc. Indigblau im Indigo. (J. pr. Chem. 105, 107.)

Ueber die Auflösung und Bestimmung des Schwefels durch Königswasser. Von J. Lefort. — Der Verf. glaubt, dass die Lösung des Schwefels in Königswasser darauf beruhe, dass sich zuerst Chlorschwefel bilde und dieser durch die Salpetersäure oder deren Derivate zersetzt werde. Wenn dieses richtig ist, so muss die Zersetzung des Chlorschwefels und folglich die Bildung von Schwefelsäure um so rascher erfolgen, je mehr Salpetersäure das Königswasser enthält und dieses ist nach den Versuchen des Verf.'s wirklich der Fall. Das geeignetste Gemisch, um den Schwefel zu lösen, besteht aus 1 Vol. Salzsäure und 3 Vol. sehr concentrirter Salpetersäure. (Compt. rend. 68, 98.)

Einwirkung von Wärme auf die Weinsäure. Von Sacc. — Der Verf. hat versucht, aber vergeblich (!), aus der Weinsäure Brenzweinsäure darzustellen und hat bei dieser Gelegenheit die, wie er glaubt, neue und in Bezug auf künstliche Bildung der Weinsäure höchst wichtige, in Wirklichkeit aber seit langer Zeit[1]) bekannte Thatsache beobachtet, dass die Weinsäure bei der Destillation bei hoher Temperatur Essigsäure und Kohlensäure liefert. (Compt. rend. 67, 1357.)

1) Vergl. Völckel, Ann. Ch. Pharm. 89, 57. F.

Bemerkungen zu Glaser's Abhandlung über die Constitution einiger Zimmtsäurederivate. Von H. Kolbe. — In jenem S. 111 dieser Zeitschr. abgedruckten Aufsatz hat Herr Glaser meine unlängst dargelegten Ansichten über die chemische Constitution des Benzols in einer Weise commentirt, die mir eine Entgegnung abnöthigt. Es würde für die wenigsten Leser Interesse haben, und auch Herrn Glaser ohne Nutzen sein, wollte ich Schritt für Schritt seine Irrthümer nachweisen und ihm klar zu machen suchen, dass, weil er mich nicht verstanden hat, auch die Schlussfolgerungen, welche er für mich aus meiner Hypothese über die Constitution des Benzols zieht, unrichtig sind. Ich beschränke mich darauf, mich dagegen zu verwahren, dass Herr Glaser, welcher S. 112 sagt: *„dagegen ist mir unverständlich, wie Kolbe eine andere sehr interessante Entstehungsweise des Acetenylbenzols, die von Friedel aufgefunden wurde, mit seinen Formeln erklären würde"* für das Methylaceton der Benzoësäure und das von Friedel daraus dargestellte Chlorid mir Formeln unterschiebt, von denen ich sehr wohl begreife, dass es ihm schwer verständlich ist, wie man sich mit denselben die Umwandlung jenes Chlorids in Acetenylbenzol erklären soll. Diese beiden Formeln nämlich sind, abgesehen von den darin enthaltenen Druckfehlern (jede derselben enthält ein Atom H zu wenig notirt) widersinnige symbolische Ausdrücke von mir unfasslichen Gedanken.

Um jedoch nicht bloss zu negiren, sei hier bemerkt, dass ich das Methylaceton der Benzoësäure im Wesentlichen noch heute ebenso zusammengesetzt betrachte, wie vor acht Jahren das homologe Aethylaceton der Benzoësäure, welches damals Dr. Kalle in meinem Laboratorium zuerst darstellte, und dass merkwürdiger Weise diese Betrachtungsweise mit der von Herrn Glaser „acceptirten" Anschauungsweise (S. 113) übereinstimmt.

Wie sonderbar! Herr Glaser und ich betrachten das Methylaceton der Benzoësäure und das daraus entstehende Chlorid auf gleiche Weise zusammengesetzt, und dabei ist es ihm erst unverständlich, und dann schwer verständlich, wie ich, was ihm selbst so leicht ist, die Umwandlung des Chlorids in Acetenylbenzol interpretiren will.

Weiterhin verbindet Herr Glaser mit der schmeichelhaften Anerkennung, die er mir dafür zollt, „dass ich die organische Chemie durch zahlreiche schöne Untersuchungen in so hohem Grade gefördert habe", das Geständniss, dass es ihm völlig unverständlich sei, dass ich noch heute auf dem Standpunct von Berzelius zu stehen *vermeine* (sic!), und sucht mich zuletzt darüber zu belehren, dass die organische Chemie die Bereicherungen, welche sie den auf dem Gebiete der anorganischen Chemie gemachten Erfahrungen verdanke, heute reichlich zurückzahle u. s. w.

Herr Glaser wird meiner Versicherung glauben, dass ich über diesen Gegenstand früher, ehe er mich darauf aufmerksam gemacht hat, auch schon nachgedacht habe.

Ich respectire es, wenn angehende Chemiker die Ansichten, welche sie für richtig halten, vertheidigen und denselben vor andern den Vorzug geben. Wenn aber ein junger Mann, der sich eben erst durch ein paar chemische Arbeiten bekannt zu machen angefangen hat, sich unterfängt, einen älteren erfahrenen Chemiker, welcher schon chemische Studien machte zu einer Zeit, wo jener kaum geboren war, zu kritisiren, ohne ihn verstanden zu haben, demselben falsche Ansichten zu unterstellen und ihn schliesslich über die Stellung der heutigen organischen Chemie zur unorganischen zu belehren, so zeugt das ebenso von Reichthum an Selbstgefühl wie von Mangel an Umsicht und Bescheidenheit.

Ueber das Glycocollamid und das Diglycolamidsäurediamid.

Von W. Heintz.

(Ann. Ch. Pharm. 148, 177.)

Bei Einwirkung von mit Ammoniak gesättigtem absolutem Alkohol auf Monochloressigäther entstehen Glycocollamid, Diglycolamidsäurediamid und Triglycolamidsäuretriamid, und zwar erhielt Verf. Glycocollamid nur bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Ammoniak, grössere Mengen von Triglycolamidsäuretriamid dagegen nur, wenn wenig oder kein überschüssiges Ammoniak angewendet wurde, während Diglycolamidsäurediamid in beiden Fällen gebildet wird. Bei gewöhnlicher Temperatur schreitet die Einwirkung wesentlich nur bis zur Bildung von krystallisirtem Monochloracetamid vor, während bei 100⁰ ein syrupartiges Zersetzungsproduct sehr reichlich entsteht; es ist deshalb vortheilhaft, die Einwirkung bei 60 bis 70⁰ vor sich gehen zu lassen. — Will man Diglycolamidsäurediamid und Triglycolamidsäuretriamid darstellen, so erhitzt man Monochloressigäther mit nicht oder nicht viel überschüssigem Ammoniak auf 60 bis 70⁰, lässt aus dem Product der Einwirkung den Ueberschuss von Ammoniak neben Schwefelsäure abdunsten und setzt zu dem Rückstand absoluten Aether. Wird der im Aether unlösliche Rückstand in Wasser gelöst, so gelingt es meistens etwas Salmiak durch Verdunsten im Vacuum abzuscheiden; aus der Mutterlauge scheidet absoluter Alkohol einen krystallinischen Niederschlag von salzsaurem Diglycolamidsäurediamid und salzsaurem Triglycolamidsäuretriamid ab, der mit Alkohol gewaschen, dann in wenig Wasser wieder aufgelöst und wieder mit Alkohol gefällt und gewaschen wird. Aus den Mutterlaugen fällt durch salzsäurehaltiges Platinchlorid und Aether ein Gemisch von Platinsalmiak und salzsaurem Diglycolamidsäurediamid-Platinchlorid, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu trennen sind; der Platinsalmiak ist darin am wenigsten löslich. — Die Lösung der beiden Chlorhydrate in kaltem Wasser wird mit Silberoxyd zersetzt, das Filtrat vom Chlorsilber durch Schwefelwasserstoff vom Silber befreit, und das Filtrat vom Schwefelsilber im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Aus dem Rückstand zieht absoluter Alkohol das Diglycolamidsäurediamid aus, während das Triglycolamidsäuretriamid ungelöst bleibt; beide sind durch Umkrystallisiren durch freiwilliges Verdunsten ihrer kalten wässerigen Lösung zu reinigen, das Diamid auch durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol. — Aus der alkoholisch ätherischen Lösung, welche beim Ausfällen des von Ammoniak befreiten Rohproductes mit absolutem Aether erhalten wird, fällt Platinchlorid noch Platinsalmiak, geringe Mengen eines blassgelben, nicht näher untersuchten Körpers und eine dunkelrothe Verbindung, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser von einander zu trennen sind; die dunkelrothe Verbindung verlor bei 105⁰ nicht an Gewicht, enthielt 25,39 Proc.

Platin und hatte die Eigenschaften des Körpers, den Verf. (diese Zeitschr. N. F. 3, 89) durch Einwirkung von Salzsäure und Platinchlorid auf salzsaures Triglycolamidsäuretriamid-Platinchlorid erhielt.

Wird Monochloressigäther mit einem grossen Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt, so ist das entstehende Diglycolamidsäurediamid und Triglycolamidsäuretriamid durch einen in Wasser sehr löslichen, durch Alkohol und Aether aber fällbaren Syrup verunreinigt, und in der ätherischen Lösung findet sich neben geringen Mengen von krystallisirbaren Platinverbindungen eine gummiartig eintrocknende Substanz. — Zur Darstellung von Glycocollamid überlässt man Monochloressigäther mit dem achtfachen Volum gesättigtem alkoholischem Ammoniak einige Tage sich selbst, erhitzt dann 24 Stunden auf 60 bis 70°, filtrirt den nach dem Erkalten ausgeschiedenen Salmiak ab, lässt das freie Ammoniak neben Schwefelsäure abdunsten, versetzt die auf Zusatz von möglichst wenig Wasser erhaltene Lösung mit überschüssigem, salzsäurehaltigem alkoholischem Platinchlorid, dann mit dem doppelten Volum der Flüssigkeit an Aether, filtrirt nach einigem Stehen den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Aetheralkohol aus. Wenig lauwarmes Wasser zieht aus dem Niederschlag salzsaures Glycocollamidplatinchlorid aus, während Platinsalmiak und die Platinverbindungen des Diglycolamidsäurediamids und Triglycolamidsäuretriamids grösstentheils ungelöst bleiben. Durch freiwilliges Verdunsten der Lösung entstehen grosse Krystalle des salzsauren Glycocollamidplatinchlorids, die von einer syrupartigen Masse durch Behandlung mit verdünntem Alkohol, von den noch vorhandenen drei andern Platinverbindungen durch Auslesen und Umkrystallisiren aus Wasser zu befreien sind.

Salzsaures Glycocollamidplatinchlorid $(C_2H_7N_2OCl)_2, PtCl_4 + 2H_2O$ krystallisirt in klinorhomboëdrischen Prismen mit stark entwickelten schiefen Endflächen und vorherrschender Abstumpfung der scharfen Prismenkante, ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in verdünntem Alkohol, unlöslich in starkem Alkohol und in Aether, verliert bei 105° das Krystallwasser, bläht sich beim Erhitzen unter Blasenwerfen auf und giebt ein wesentlich aus Salmiak bestehendes Sublimat.

Salzsaures Glycocollamid $C_2H_6N_2O, HCl$. Die Lösung der Platinverbindung in wenig Wasser wird mit der zur Ueberführung des Platins in Platinsalmiak erforderlichen Menge von Salmiak versetzt, das Filtrat im Vacuum verdunstet, die nochmals filtrirte wässerige Lösung des Rückstandes mit Alkohol und Aether gefällt. Es entstehen lange, sehr dünne Nadeln, die mit Aetheralkohol gewaschen und durch freiwilliges Verdunsten ihrer wässerigen Lösung theils in Nadeln, theils in klinorhombischen Prismen mit stark abgestumpften scharfen Prismenkanten erhalten werden. Leicht löslich in Wasser, schwierig in Alkohol, unlöslich in Aether. Verliert bei 105° nicht an Gewicht, schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, schwärzt sich

bei stärkerem Erhitzen, kommt unter Entwicklung weisser Dämpfe ins Kochen und hinterlässt eine schwerverbrennliche, aufgeblähte Kohle. — Durch Kochen mit Baryumhydrat wird die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak entwickelt, während gleichzeitig Glycocoll entsteht. — Die concentrirte wässerige Lösung giebt mit Platinchlorid das oben beschriebene Platinsalz, mit Goldchlorid gelbe mikroskopische gerad-rhombische Prismen mit Winkeln von circa 114°, die in Alkohol schwerlöslich sind. — Wird Glycocollamidplatinchlorid mit etwas Salzsäure und Platinchlorid in verdünntem Alkohol gelöst, und die Lösung in der Wärme verdunstet, so entsteht eine im durchfallenden Licht gelbrothe, im reflectirten Licht schwarzgrüne, in der Farbe dem Murexid ähnliche Platinverbindung, die in kaltem Wasser leicht mit gelblicher Farbe löslich ist, dagegen fast unlöslich in mit dem gleichen Volum Alkohol versetztem Wasser. Sie bildet sich auch als Nebenproduct bei der Darstellung des Glycocollamidplatinchlorids.

Das *Glycocollamid* hat Verf. noch nicht ganz rein erhalten, weil es beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung oder beim Kochen mit wässerigem Alkohol leicht zerfällt in Glycocoll und Ammoniak. Es wird durch Silberoxyd aus dem Chlorhydrat abgeschieden, und die vom gelösten Silber durch Schwefelwasserstoff befreite Lösung hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum einen stark alkalisch reagirenden Syrup, der endlich fest wird; der feste Rückstand ist im geringsten Quantum kalten Wassers löslich, verliert aber beim Lösen bereits Ammoniak. Zieht man den Rückstand mit absolutem Alkohol, in welchem Glycocoll unlöslich ist, aus, so löst sich das Glycocollamid mit alkalischer Reaction, die Lösung setzt beim Erkalten nichts ab, hinterlässt beim Verdunsten theils mikroskopische rhombische Täfelchen, theils feine Nadeln, die an der Luft schnell zerfliessen, dem Wasser und Alkohol stark alkalische Reaction ertheilen und einen faden, sehr verdünnter Alkalilösung ähnlichen Geschmack besitzen. Mit salzsäurehaltigem Platinchlorid entsteht das oben beschriebene Platinsalz; beim Kochen einer nicht gewogenen Menge mit Baryumhydrat erhielt Verf. wenigstens annähernd äquivalente Mengen von Glycocoll und Ammoniak. — Das Glycocollamid zieht Kohlensäure aus der Luft an, hinterlässt beim Verdunsten seiner mit Kohlensäure gesättigten Lösung im Vacuum einen krystallinisch erstarrenden, stark alkalisch reagirenden Syrup, der mit Säuren aufbraust und dessen Lösung Barytwasser trübt.

Diglycolamidsäurediamid $C_4H_9N_3O_2$ ist in Wasser nicht ganz leicht löslich, krystallisirt daraus in rhombischen Tafeln. In heissem Alkohol ist es weit löslicher als das Triglycolamidsäuretriamid, scheidet sich beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in kleinen glänzenden Blättchen oder flachen Nadeln aus; in kaltem Alkohol ist es fast unlöslich. Es schmeckt kühlend, etwas Ekel erregend; die concentrirte wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt es zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, bei stärkerer Hitze bleibt viel schwer verbrennliche

Kohle, während hauptsächlich Wasser und kohlensaures Ammoniak destilliren.

Salzsaures Diglycolamidsäurediamid $C_4H_9N_3O_2.HCl$ kann auch durch Digestion einer wässerigen Lösung seiner Platinverbindung mit der äquivalenten Menge Salmiak bei 50—60°, Verdunsten des Filtrats im Vacuum, Fällung der concentrirten Lösung durch Alkohol und Umkrystallisiren aus Weingeist erhalten werden. Leicht löslich in Wasser, krystallisirt daraus in schiefen rhombischen Prismen, schwer löslich in Alkohol, reagirt sauer, schmilzt keim Erhitzen unter Bräunung, stösst weisse, theilweise aus Salmiak bestehende Dämpfe aus und hinterlässt viel schwer verbrennliche Kohle. Verbindet sich nicht mit Quecksilberchlorid.

Salzsaures Diglycolamidsäurediamid-Platinchlorid $(C_4H_9N_3O_2.HCl)_2PtCl_4$. Unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser; krystallisirt daraus in kleinen, goldgelben, sehr glänzenden, lang gestreckten sechsseitigen Tafeln, die dem rhombischen System angehören.

Salzsaures Diglycolamidsäurediamid-Goldchlorid $C_4H_9N_3O_2,HCl.Au\,Cl_3$. In kaltem Wasser nicht ganz leicht löslich, krystallisirt aus heissem Wasser in sehr dünnen sechsseitigen Tafeln mit zwei Winkeln von ca. 86° und vier von ca. 137°. Krystallisirt aus kochendem Alkohol in langen Nadeln mit rauhen Flächen; wenig löslich in kaltem Alkohol. Schmilzt in der Wärme zu einer braunen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, wirft bei stärkerem Erhitzen Blasen, schwärzt sich und entwickelt salzsaure Dämpfe.

Ueber Cyanphenylen.

Von W. Irelan jun.

(Vorläufige Notiz.)

Wenn man äquivalente Mengen von bromphenylschwefelsaurem Kali und Cyankalium innig gemischt der trocknen Destillation unterwirft, so erhält man im Retortenhalse ein weisses Sublimat von prismatischen Nadeln. Dasselbe ist nach der Formel: $C_8H_4N_2$ zusammengesetzt. Sein Verhalten unterstützt die Annahme, dass es Phenylencyanid: $C_6H_4\begin{cases}CN\\CN\end{cases}$ ist. — Dieses Cyanphenylen besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, ist in warmem wie kaltem Wasser unlöslich, auch wenig in siedendem Alkohol löslich, ziemlich leicht sublimirbar und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen in beträchtlicher Menge.

Beim Kochen mit starker Kalilauge entwickelt es reichlich Ammoniak, und verwandelt sich dabei in eine Säure, welche alle Eigen-

schaften und auch die Zusammensetzung der Terephtalsäure hat. Ich werde die Zersetzungsproducte des Cyanphenylens noch weiter untersuchen.

Leipzig, den 24. Februar 1869.
Laboratorium des Prof. Kolbe.

Ueber Aethylendiphenol.

Von E. C. Burr.
(Vorläufige Notiz.)

Beim Erhitzen eines Gemisches von 1 At. Aethylenbromid und von 2 At. fein gepulvertem Phenolkalium in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 140° C. bilden sich Bromkalium und ein nach der Formel: $C_{14}H_{14}O_2$ zusammengesetztes Oel, welches durch Schütteln mit Wasser getrennt, in Aether leicht löslich ist. Beim Verdunsten des Aethers scheidet sich die Verbindung in Krystallen aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Aether erhält man sie in schönen glänzenden, aber unvollkommen ausgebildeten Krystallen.

Sie ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, schmilzt bei 98,5° C. (erstarrt wieder bei 92,5° C.), verbrennt, auf dem Platinblech erhitzt, mit stark russender Flamme.

Diese Substanz ist als die dem Aethylphenol (Phenetol) correspondirende Aethylenverbindung anzusehen, nämlich als Aethylendiphenol:
$\left.\begin{matrix} C_6H_5O \\ C_6H_5O \end{matrix}\right\} C_2H_4$.

Beim Erwärmen mit starker Salpetersäure verwandelt sich dieselbe in eine stark gelb gefärbte, in Nadeln krystallisirende Verbindung von schwach sauren Eigenschaften. Dieselbe ist in Aether löslich. — Ich bin mit der weiteren Untersuchung jenes Körpers eben noch beschäftigt.

Leipzig, den 22. Februar 1869.
Laboratorium des Prof. Kolbe.

Chloräthylschwefelsäure aus Chloräthylchlorür.

Von Max Kind.
(Vorläufige Notiz.)

Auf Veranlassung des Prof. Kolbe habe ich versucht, ob das einfach gechlorte Aethylchlorür gegen neutrales schwefligsaures Natron sich ähnlich verhalte, wie das isomere Aethylenchlorid, oder ob es sich

damit in Chlornatrium und chloräthylschwefelsaures Natron umsetze:

$$C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}Cl + (SO)\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix} = NaCl + C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[SO_2]ONa.$$

Erst während der Ausführung jenes Versuchs wurde ich gewahr, dass Dr. Städel denselben bereits angestellt, und das Resultat in dieser Zeitschrift (N. F. 4, 272) veröffentlicht hat. Die Ergebnisse meiner Versuche weichen indessen so weit von denen des Herrn Städel ab, dass ich kein Bedenken trage, die Arbeit weiter fortzuführen und hier eine kurze Mittheilung davon zu machen.

Ich habe constant bei 63° C. siedendes, durch Behandlung von Chloräthyl mit Chlor gewonnenes reines Chloräthylchlorür mit so viel einer wässerigen Lösung von neutralem schwefligsaurem Natron, dass das Gemisch 1 At. des ersteren auf 2 At. des letzteren enthielt, etwa 24 Stunden lang im hermetisch verschlossenen Glasrohr auf 140° C. erhitzt. Nach dieser Zeit war alles Oel verschwunden, die Flüssigkeit enthielt neben Chlornatrium noch eine grosse Menge schwefligsaures Salz. Dieselbe wurde mit Schwefelsäure versetzt und im Wasserbade damit eingedampft, bis sich darin durch Silberlösung kein Chlor mehr nachweisen liess, dann mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und die zum völligen Eintrocknen gebrachte Salzmasse mit heissem Alkohol ausgezogen. Das von dem Alkohol aufgenommene Salz hatte nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser genau die Zusammensetzung des chloräthylschwefelsauren Natrons.

Somit hat die Vermuthung des Prof. Kolbe eine vorläufige Bestätigung erhalten, dass im gechlorten Chloräthyl das eine der beiden Chloratome fester gebunden sei, als das andere, und dass deshalb das gechlorte Chloräthyl gegen schwefligsaures Natron sich anders verhalte, als das isomere Aethylenchlorid.

Leipzig, den 17. März 1869.
Laboratorium des Prof. Kolbe.

Ueber die Synthese der Hydrozimmtsäure.

Von Rudolph Fittig.

Die Bildung der Hydrozimmtsäure aus der Zimmtsäure und die von Erlenmeyer gemachte Beobachtung, dass diese Säure bei der Oxydation in Benzoësäure übergeht, machen es fast unzweifelhaft, dass ihr die Constitutionsformel $C^6H^5\}CH^2-CH^2-COHO$ zukommt, d. h. dass sie als Phenylpropionsäure zu betrachten ist. Wenn diese Formel die richtige ist, so stand zu erwarten, dass man die Säure aus dem Aethylbenzol in derselben Weise würde erhalten können, wie man die Propionsäure aus Aethylverbindungen darstellt. Versuche, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn J. Kiesow ausführte, haben die Richtigkeit dieser Voraussetzung vollständig bewiesen und dadurch eine neue, sehr einfache Darstellungsmethode dieser Säure geliefert.

Um zunächst das *Phenyläthylchlorür* zu erhalten, leiteten wir in siedendes Aethylbenzol so lange trocknes Chlorgas ein, bis die theoretische Gewichtszunahme stattgefunden hatte und unterwarfen dann das Product der fractionirten Destillation. Die Reaction war nicht so glatt verlaufen wie beim Toluol; neben der gewünschten Verbindung hatte sich eine nicht unbeträchtliche Quantität sehr hoch siedender Producte gebildet. Das Phenyläthylchlorür ist eine farblose, bei ungefähr 200° siedende Flüssigkeit. Es gelang uns nicht dasselbe auf ganz constanten Siedepunct zu bringen, weil es sich bei jeder erneuerten Destillation theilweise unter Bildung von Salzsäure und Zurücklassung eines erst bei sehr hoher Temperatur übergehenden Rückstandes zersetzte. Ich vermuthe — und directe Versuche scheinen dieses zu bestätigen — dass bei jeder Destillation ein Theil des Phenyläthylchlorürs sich in Salzsäure und Styrol $C^6H^5\{C^2H^3$ spaltet und dass der letztere Kohlenwasserstoff sich unter dem Einfluss der Salzsäure sofort in polymere Modificationen verwandelt. Durch wiederholte Destillation des erst über 300° übergehenden Rückstandes konnten wir daraus eine kleine Menge einer bei 145—150° siedenden Flüssigkeit gewinnen, die sehr wahrscheinlich Styrol ist.

Wir unterbrachen deshalb die Fractionirung unseres Productes, als die grösste Menge desselben zwischen 200 und 204° übergegangen war. Die Analyse dieses Destillates zeigte, dass es aus nahezu reinem Phenyläthylchlorür $C^8H^9Cl = C^6H^5\{CH^2-CH^2Cl$ bestand. Um dasselbe in das entsprechende Cyanür $C^6H^5\{CH^2-CH^2-CN$ zu verwandeln, haben wir es mit überschüssigem Cyankalium und Alkohol längere Zeit am aufwärts gerichteten Kühler im Wasserbade erhitzt, dann von dem ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt und die alkoholische Lösung des Cyanürs unter Zusatz von festem Kalihydrat so lange in derselben Weise weiter erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entwickelt wurde. Darauf wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers eine gelb gefärbte flüssige Säure, welche nach längerem Stehen und wiederholtem Schütteln mit kaltem Wasser erstarrte. Wir haben dieselbe in das Calciumsalz verwandelt. Dieses krystallisirte in völlig farblosen, glänzenden, langen Nadeln, die meistens plattgedrückt erschienen. In heissem Wasser ist es leicht, in kaltem schwerer löslich. Die Analyse ergab für das über Schwefelsäure getrocknete Salz die Formel $(C^9H^9O^2)^2Ca + 1\frac{1}{2}H^2O$.

Erlenmeyer nimmt in dem hydrozimmtsauren Calcium, mit welchem unser Salz in den physikalischen Eigenschaften vollständig übereinstimmt, zwei Mol. Krystallwasser an, wiewohl er bei der Analyse mehr als 1 Proc. Wasser weniger, als die dieser Formel entsprechende Menge fand. Das Salz scheint danach schon neben Schwefelsäure allmälig Wasser abzugeben. Die aus der Lösung des Calciumsalzes abgeschiedene freie Säure besass alle Eigenschaften der Hydrozimmtsäure. Aus der heissen wässerigen Lösung schied sie sich

beim Erkalten zum Theil flüssig, zum Theil in farblosen Nadeln ab. Der flüssige Theil erstarrte beim Erkalten vollständig. In kaltem Wasser war sie beträchtlich leichter, in siedendem dagegen schwerer löslich als die Benzoësäure. In Alkohol und Aether löste sie sich fast in jedem Verhältniss und aus letzterem Lösungsmittel krystallisirte sie beim freiwilligen Verdunsten in prächtig glänzenden Prismen. Ihr Schmelzpunct lag bei 46,5°. Erlenmeyer fand den Schmelzpunct der Hydrozimmtsäure bei 47°. Die Identität unserer Säure mit der Hydrozimmtsäure kann nach diesen Versuchen nicht mehr zweifelhaft sein und wir wollen nur noch bemerken, dass wir aus dem Phenyläthylchlorür nahezu die theoretische Menge Säure erhalten haben und dass diese gar keiner weiteren Reinigung bedurfte, sondern direct ein ganz farbloses und chemisch reines Calciumsalz lieferte. Bei der Leichtigkeit, mit welcher das Aethylbenzol in beliebig grosser Menge zu erhalten ist, dürfte deshalb diese Darstellungsmethode vielleicht noch den Vorzug vor der aus Zimmtsäure verdienen.

Ueber einige neue vom Mesitylen abgeleitete Verbindungen.

Von Rudolph Fittig und S. Hoogewerff.

I. *Chlorsubstitutionsproducte des Mesitylens.* Chlorgas wirkt auf kalt gehaltenes Mesitylen sehr energisch ein und es lassen sich mit der grössten Leichtigkeit die drei noch vorhandenen Wasserstoffatome des Benzolrestes substituiren. Ein Zusatz von Jod ist vollständig überflüssig und erschwert nur die nachherige Reinigung der Producte. Mit Ausnahme der Trichlorverbindung lässt sich keins der drei Substitutionsproducte für sich allein darstellen. Die Affinität des Chlors zum Mesitylen ist so gross, dass man immer, selbst wenn man weniger Chlor einleitet, als zur vollständigen Umwandlung desselben in Monochlormesitylen erforderlich ist, doch neben dieser Verbindung ansehnliche Quantitäten von Di- und Trichlormesitylen erhält. Um diese Substitutionsproducte von einander zu trennen, löst man das mit Natronlauge gewaschene Gemenge in siedendem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich fast die ganze Menge des Trichlormesitylens ab, welches sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol sehr leicht vollständig reinigen lässt. Aus der Mutterlauge entfernt man den Alkohol und trennt die Mono- und Dichlorverbindung durch fractionirte Destillation von einander. Wenn es sich nur um die Darstellung des Monochlormesitylens handelt, so ist es vortheilhaft, nur ungefähr die Hälfte der erforderlichen Chlormenge in das Mesitylen einzuleiten und dann das Product direct der fractionirten Destillation zu unterwerfen. Durch Destillation mit Wasserdämpfen lassen sich die Substitutionsproducte nicht von einander trennen.

1. *Monochlormesitylen* $C^6H^2Cl(CH^3)^3$. Völlig farblose, wasser-

helle Flüssigkeit, die bei 204—206° ohne Zersetzung siedet und in Alkohol leicht löslich ist. Rauchende Salpetersäure wirkt sehr energisch darauf ein und verwandelt es selbst bei guter Abkühlung fast momentan in ein Gemenge von Nitro- und Dinitromesitylen, welche sich durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol von einander trennen lassen. Beim Kochen mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure wird das Chlormesitylen nur langsam oxydirt. Anfänglich schied sich dabei eine kleine Menge einer festen Säure ab, die aber nach mehrtägigem Kochen wieder verschwand. Wir unterbrachen den Versuch, als die grössere Menge des Chlormesitylens verschwunden war, erhielten aber als einziges nachweisbares Oxydationsproduct nur eine ziemlich bedeutende Menge von Essigsäure. Das Chlormesitylen verhält sich demnach genau so, wie das Mesitylen bei gleicher Behandlung. — Verdünnte Salpetersäure oxydirt es leicht zu Chlormesitylensäure.

Nitrochlormesitylen $C^6H(NO^2)Cl(CH^3)^3$. Bildet sich bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf gut abgekühltes Chlormesitylen nur in geringer Menge. Entsteht als Nebenproduct bei der Oxydation des Chlormesitylens mit verdünnter Salpetersäure. — Farblose, zu Gruppen vereinigte Spiesse, die bei 56—57° schmelzen. In Alkohol leicht löslich.

Dinitrochlormesitylen $C^6(NO^2)^2Cl(CH^3)^3$. Ist das Hauptproduct der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Chlormesitylen. Krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Nadeln, die bei 176—177° schmelzen und sich ohne Zersetzung sublimiren lassen. In heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem wenig löslich.

Chlormesitylensäure $C^6H^2Cl(CH^3)^2COHO$. Wurde durch 2—3-tägiges Kochen des Chlormesitylens mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,4 spec. Gewicht und 2 Vol. Wasser) erhalten. Sie ist in Wasser, selbst in siedendem, ausserordentlich schwer löslich, in Alkohol leicht löslich, bräunt sich über 200° ohne zu schmelzen und lässt sich nicht ohne Zersetzung sublimiren.

Chlormesitylensaures Baryum $(C^9H^8ClO^2)^2Ba + 4H^2O$ ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt aus heissem Wasser in zarten farblosen Nadeln, die zu grösseren, halbkugeligen Gruppen vereinigt sind.

Chlormesitylensaures Calcium $(C^9H^8ClO^2)^2Ca + 5H^2O$ krystallisirt in hübschen büschel- oder fächerartig vereinigten plattgedrückten Nadeln. In heissem Wasser ziemlich leicht und auch in kaltem leichter löslich, als das Baryumsalz.

2. *Dichlormesitylen* $C^6HCl^2(CH^3)^3$. Krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, farblosen, glänzenden Prismen. Schmilzt bei 59° und siedet ohne Zersetzung bei 243—244°. In heissem Alkohol, in Benzol und Aether sehr leicht löslich. Von chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure wurde es selbst bei mehrtägigem Kochen kaum angegriffen. Es entstand dabei keine Spur einer aromatischen Säure und nur eine sehr geringe, kaum nachweisbare Spur von Essigsäure.

3. *Trichlormesitylen* $C^6Cl^3(CH^3)^3$. Diese Verbindung, welche schon von Kane dargestellt ist, entsteht ausschliesslich, wenn Mesitylen in der Kälte mit überschüssigem Chlor behandelt wird. Sie ist in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem leichter, aber doch noch ziemlich schwer, in Aether leicht löslich. Aus siedendem Alkohol krystallisirt sie in langen, farblosen, feinen Nadeln, die bei 204—205° schmelzen und ohne Zersetzung in langen, prachtvoll glänzenden Spiessen sublimiren. Bei mehrtägigem Kochen mit Salpetersäure, Chromsäure oder übermangansaurem Kalium blieb es vollständig unverändert.

II. *Hydroxylderivate des Mesitylens* Als wir das mesitylensulfosaure Kalium nach der Methode von Wurtz, Kekulé und Dusart mit Kalihydrat längere Zeit auf 280° erhitzten und darauf die in Wasser gelöste und mit Schwefelsäure angesäuerte Masse destillirten, erhielten wir ein schön krystallisirendes Phenol, welches wir in Folge seiner Entstehungsweise und weil es fast genau die Zusammensetzung $C^9H^{12}O$ hatte, anfänglich für das Phenol des Mesitylens hielten. Als Nebenproduct war hierbei eine gut krystallisirte Säure entstanden, welche, wie die weitere Untersuchung zeigte, Oxymesitylensäure $C^9H^{10}O^3$ war. Um grössere Quantitäten dieser Säure zu erhalten, haben wir zunächst die Bedingungen erforscht, unter welchen sich einerseits die Säure und andererseits das Phenol bildet und dabei hat sich das auffallende Resultat ergeben, dass man beim Erhitzen auf niedrigere Temperatur (240—250°) vorzugsweise Oxymesitylensäure und nur wenig Phenol, dagegen bei höherer Temperatur (285—295°) fast nur Phenol und wenig oder gar keine Oxymesitylensäure erhält. Wenn, wie wir glaubten, die Oxymesitylensäure ein Oxydationsproduct des zuerst entstandenen Oxymesitylens war, so hätte gerade das Umgekehrte stattfinden müssen. Da sich aber, wie die Versuche ergaben, die Oxymesitylensäure bei niedrigerer Temperatur als das Phenol bildet, so muss letzteres ein Zersetzungsproduct der Oxymesitylensäure und kann nicht das Phenol des Mesitylens sein. Zu derselben Zeit, als wir mit diesen Versuchen beschäftigt waren, erhielt Wurtz aus dem Xylol des Steinkohlentheers zwei isomerische Phenole $C^8H^{10}O$, von denen das eine flüssig, das andere fest war. Die letztere Verbindung, das „feste Xylenol" hatte fast genau dieselben Eigenschaften, wie unser Phenol aus dem Mesitylen. Wurtz fand den Schmelzpunct bei 75° und den Siedepunct bei 213,5°, während unsere Verbindung bei 73° schmolz und bei 216° siedete. Wir haben nun zunächst die Natur unsers Phenols festzustellen gesucht. Die Elementaranalyse allein genügte dazu nicht, weil die beiden Formeln $C^9H^{12}O$ und $C^8H^{10}O$ keine genügende Verschiedenheit in der procentischen Zusammensetzung ergeben. Als wir aber das in wenig Wasser suspendirte Phenol unter guter Abkühlung mit Brom zusammenbrachten und nachher das überschüssige Brom freiwillig verdunsten liessen, blieb eine feste blätterige Masse zurück, welche aus Alkohol in schönen, grossen goldgelben Blättern krystallisirte, die bei 176° schmolzen und bei höherer Temperatur in zarten goldgelben Flittern sublimirten. In heissem Alkohol

war diese Verbindung leicht, in kaltem weniger löslich, in Wasser und kohlensaurem Natrium unlöslich, in freien Alkalien löste sie sich, besonders in der Wärme leicht, aber, wie es schien, nicht ganz ohne Zersetzung auf. Die Brombestimmung ergab 57,01 Proc. Br. Dieses passt genau für die Formel $C^8H^8Br^2O$, die 57,14 Proc. Br verlangt, während sich nach der Formel $C^3H^{10}Br^2O$ nur 54,42 Proc. berechnen. Hieraus folgt, dass unser Phenol kein directes Derivat des Mesitylens ist, sondern sich vom Dimethylbenzol ableitet. Bei der obigen Reaction bildet sich zunächst die Kaliumverbindung der Oxymesitylensäure nach der Gleichung:

$$C^6H^2\begin{cases}SO^2KO\\(CH^3)^3\end{cases} + 3KHO = C^6H^2\begin{cases}KO\cdot\\(CH^3)^2\\COKO\end{cases} + KSO^2KO + 3H$$

mesitylensulfosaures Kalium — kaliumoxymesitylens. Kalium.

und diese wird durch Einwirkung von Kalihydrat bei höherer Temperatur in derselben Weise, wie die Salicylsäure und die aromatischen Oxysäuren im Allgemeinen, nach der Gleichung

$$C^6H^2\begin{cases}KO\\(CH^3)^2\\COKO\end{cases} + KHO = C^6H^3\begin{cases}KO\\(CH^3)^2\end{cases} + K^2CO^3$$

zerlegt.

Da nun die Mesitylensäure beim Erhitzen mit Kalk Isoxylol liefert, so muss das aus der Oxymesitylensäure erhaltene Phenol Isoxylol-Phenol sein. Dass Wurtz dieselbe Verbindung aus dem Xylol des Steinkohlentheers erhielt, ist leicht verständlich, denn, wie der Eine von uns vor Kurzem (diese Zeitschr. N. F. 5, 19) nachgewiesen hat, besteht das sogenannte Xylol vorwiegend aus Isoxylol.

Oxymesitylensäure $C^9H^{10}O^3 = C^6H^2\begin{cases}HO\\(CH^3)^2\\COHO\end{cases}$. Um die Oxymesitylensäure in einer zur Untersuchung ausreichenden Quantität zu erhalten, erhitzten wir Gemenge von trocknem mesitylensulfosaurem Kalium mit dem 3fachen Gewicht Kalihydrat in kleinen Kochflaschen drei Stunden lang im Luftbade bei einer Temperatur von 240—250⁰, lösten nach dem Erkalten die Masse in Wasser, säuerten mit Schwefelsäure an und unterwarfen das Ganze der Destillation. Die kleine Menge von gleichzeitig entstandenem Isoxylol-Phenol ging mit den ersten Wasserdämpfen leicht über. Als im Kühlrohr keine rasch erstarrende Oeltropfen mehr auftraten, wurde die Destillation unterbrochen und aus der rückständigen Flüssigkeit die Oxymesitylensäure durch mehrmals wiederholtes Schütteln mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb die Säure als dunkelgefärbte krystallinische Masse zurück. Sie wurde zunächst durch wiederholtes Lösen in kohlensaurem Natrium und Ausfällen mit Salzsäure möglichst gereinigt, dann in das gut krystallisirende Baryumsalz übergeführt, dieses mehrmals aus Wasser umkrystallisirt und die aus diesem Salze wieder

abgeschiedene Säure schliesslich noch aus Alkohol umkrystallisirt und sublimirt. — Anstatt die vom Phenol befreite Lösung mit Aether zu schütteln, kann man auch durch fortgesetztes Destilliren die Oxymesitylensäure mit den Wasserdämpfen verflüchtigen und man erhält sie auf diese Weise gleich ziemlich rein, allein es ist dies eine sehr zeitraubende Operation, weil die Oxymesitylensäure mit den Wasserdämpfen nur sehr schwer sich verflüchtigt.

Die reine Oxymesitylensäure schmilzt bei 176° und sublimirt ohne Zersetzung in prachtvollen, blendend weissen, breiten, fast zolllangen Nadeln. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in heissem wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in feinen, seideglänzenden Nadeln. Die wässerige Lösung der freien Säure sowohl, wie ihrer Salze färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid sehr intensiv blau mit einem schwachen Stich ins Violette. Am Lichte hält sich diese Farbe unverändert, aber bei Siedhitze geht sie in schmutzig gelb über. Freie Säuren und freie Alkalien verhindern die Reaction.

Oxymesitylensaures Baryum $(C^9H^9O^3)^2Ba + 5H^2O$ krystallisirt in harten glänzenden, farblosen Blättern, die zu dichten Gruppen vereinigt sind. In heissem Wasser ist es sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich. Schon bei 110° beginnt es sich zu bräunen und bei 130° tritt Schwärzung ein.

Oxymesitylensaures Calcium $(C^9H^9O^3)^2Ca + 5H^2O$ krystallisirt in schönen, farblosen, zu dichten Büscheln vereinigten Nadeln, die in Wasser, namentlich in siedendem, leicht löslich sind. Es ist etwas beständiger als das Baryumsalz und kann, ohne dass Bräunung eintritt, auf 125—130° erhitzt werden; bei etwas höherer Temperatur aber schwärzt es sich gleichfalls.

Die Oxymesitylensäure ist verschieden von den bis jetzt bekannten sieben gleich zusammengesetzten Säuren. Sie wird wahrscheinlich durch Behandlung des Isoxylol-Phenols mit Natrium und Kohlensäure entstehen und es ist möglich, dass die Xyletinsäure von Wroblevsky (diese Zeitschr. N. F. 4, 233) Oxymesitylensäure, gemengt mit einer isomerischen, aus dem flüssigen Phenol des Methyltoluols entstandenen Säure ist.

Die Dichte des Chlors.

Von E. Ludwig.

(Deut. chem. G. Berlin 1868, 232.)

Aus einer Reihe von Dichtebestimmungen geht hervor, dass das Chlorgas sich jenen Dämpfen anschliesst, welche erst bei Wärmegraden, die sehr weit von seinem Verdichtungspuncte abliegen, dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze folgen. Die Versuche nach dem

Verfahren von Bunsen (diese Zeitschr. N. F. 3, 326) ausgeführt, ergaben: bei 20° die Dichte 2,4807 (Mittel aus 17 Versuchen); bei 50° 2,4783 (12 Vers.); bei 100° 2,4685 (5 Vers.); bei 150° 2,4609 (5 Vers.); bei 200° 2,4502 (6 Vers.). Die aus dem von Stas gefundenen Atomgewicht des Chlors berechnete Dichte ist 2,45012. Das aus Braunstein, der nach einander mit Wasser, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ausgekocht war, und verdünnter reiner Salzsäure in einem geräumigen Kolben entwickelte Gas wurde in einer etwa 60 Cm. langen, 3 Cm. weiten Glasröhre durch Wasser gewaschen, hierauf in einer eben solchen Röhre durch reine Schwefelsäure getrocknet und in das 340,3 Cc. fassende Gefäss geleitet, das neben dem für die trockne Luft bestimmten Gefässe im Thermostaten angebracht war. Die einzelnen Theile des Apparates waren durch Zwischenstücke verbunden, welche das Gas nicht verunreinigen konnten; es sind dies kleine, etwa 60 Mm. lange, 10 Mm. weite Glasröhren mit nicht geschwefeltem Kautschuckrohr ausgefüttert, deren innere Wandung durch eine Rolle von dünnem Platinblech ausgekleidet ist; schiebt man die schwach kegelförmigen Enden der Röhren in die beiden Mündungen eines solchen Zwischenstückes, so presst sich das dünne Platinblech so fest an, dass man einen vollkommen gasdichten Verschluss erhält und selbst nach vielen Versuchen der Kautschuck ganz unversehrt bleibt. Um alle Luft auszutreiben, wurde 4 bis 5 Stunden Chlor durch den Apparat geleitet, das entweichende Gas wurde durch eine Vorrichtung abgeleitet; am Ende dieser Leitung war eine weite, etwa 300 Cc. fassende Röhre angebracht, die an beiden Enden ausgezogen war; der Versuch wurde erst dann als beendet betrachtet, wenn das in diesem Rohre angesammelte Gas durch eine kochende Lösung von reinem Jodkalium vollständig verschluckt wurde.

Mit Hülfe der oben angegebenen Zahlen kann man durch Interpolation die Dichte des Chlors für die dazwischen liegenden Wärmegrade leicht berechnen, somit das Gewicht eines bestimmten Vol. Chlor, dessen Wärme und Druck man kennt, finden. Man kam so in der Maassanalyse zur Bestimmung des Gehaltes einer Jodlösung, die umständliche Darstellung und das Abwägen von reinem Jod umgehen, indem man eine etwa 50 Cc. fassende, mit zwei Glasröhren versehene Röhre, deren Inhalt genau ermittelt ist, mit reinem trocknem oder gänzlich feuchtem Chlor füllt (im letzteren Falle ist die Tension des Wasserdampfes in Rechnung zu ziehen), die Wärme und den Barometerstand bestimmt und dann das Gas von Jodkaliumlösung verschlucken lässt. Aus dem Volum des Gases, dessen Wärme, Druck und entsprechender Dichte findet man sein Gewicht und daraus die aus dem Jodkalium abgeschiedene Jodmenge. Um dies Verfahren zu prüfen, wurde nach den Angaben von Stas reines Jod dargestellt, dieses über eine Schicht von reinem Aetzbaryt im Strome trockner Luft in gewogene Röhren geleitet, welche zugeschmolzen und wieder gewogen wurden. Das Jod wurde dann in der Röhre in Jodkaliumlösung gelöst, in ein gewogenes Tropfglas gespült, erforderlich ver-

dünnt und das Gewicht der Lösung bestimmt, deren Gehalt an Jod nie genau bekannt war, andererseit wurde ein bekanntes Vol. Chlorgas durch Jodkaliumlösung verschluckt und auf diese Weise Jodlösung dargestellt. Die mit beiden Lösungen angestellten Titrirversuche ergaben sehr gut übereinstimende Werthe, wodurch einerseits die Genauigkeit des eben beschriebenen Verfahrens, andererseits aber auch die Richtigkeit der Zahlen für die Dichte des Chlors dargethan wird.

Notiz über den Allylalkohol.

Von B. Tollens.

(Briefliche Mittheilung an R. F.)

Der *Allylalkohol* verbindet sich, wenn überhaupt, sehr langsam mit H^2, und es entsteht kein Isopropylalkohol. Von Allylalkohol, der längere Zeit in Berührung einerseits mit einem grossen Ueberschuss an Natriumamalgam, sowie andererseits mit Zink und Salzsäure gewesen war, ging der grösste Theil zwischen 91 und 95°, jedoch auch ein kleiner zwischen 95 und 97° über, es kann also etwas normaler Propylalkohol entstanden sein. Ferner habe ich Chlor auf eine wässerige Lösung von Allylalkohol wirken lassen, und neben anderen Producten eine bei 180—184° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C^3H^6Cl^2O$ erhalten, diese scheint mit Natriumamalgam wieder Alkohol zu liefern wie Markownikoff's analoge Bromverbindung. Um dies Chlorür mit dem gleich zusammengesetzten Dichlorhydrin zu vergleichen, unterwarf ich dieses letztere einer wiederholten fractionirten Destillation, ich beseitigte auf diese Weise höhere und niedere Producte, doch konnte ich zwischen 171° und 185° keinen constanten Siedepunct gewinnen, der grösste Theil ging zwischen 173 und 177° über, jedoch auch ein Theil bei 180—185°, in diesem letzteren ist vielleicht das aus Chlor und Allylalkohol entstandene Product enthalten, es scheint mit NaHg wirklich allylalkoholhaltige Producte zu liefern (nachgewiesen durch den Geruch, sowie die Acroleïnbildung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure), das eigentliche Dichlorhydrin vom Siedepunct 174—176° liefert nach H. L. Buff Isopropylalkohol. Ich bin mit Verfolgung dieser Versuche beschäftigt.

Ueber den Schmelzpunct und die relative Constitution des Succinimids.

Von E. Erlenmeyer.

Gelegentlich meiner Studien über die Bernsteinsäure wollte ich auch einige Versuche mit Succinimid ausführen. Ich stellte dasselbe in verschiedener Weise dar, war aber überrascht, dass bei vollkom-

mener Uebereinstimmung der Zusammensetzung und der übrigen Eigenschaften mit den Angaben von v. Fehling (Ann. Ch. Pharm. 49, 198) der Schmelzpunct nicht bei 210, sondern bei 125 bis 126° lag. Ich bestimmte daher zunächst die Eigenschaften der verwandten Bernsteinsäure, alle stimmten mit den gewöhnlichen Angaben (der Schmelzpunct lag bei 180° u. s. w.).

Weil nun Teuchert in seiner Abhandlung über Succinaminsäure ebenfalls den Schmelzpunct des Succinimids bei 210° annimmt, glaubte ich, meine Präparate seien kein wirkliches Succinimid. Ich wiederholte deshalb die Darstellungen, die Wasserbestimmungen[1]) und Elementaranalysen, führte das Succinimid in die verschiedenen von Dessaignes, Gerhardt und Chiozza, Gerhardt und Laurent beschriebenen Verbindungen über. Alles stimmte, nur den Schmelzpunct fand ich immer wieder bei 125 bis 126°, wenn ich auch die sorgfältigst getrockneten Proben anwendete. Endlich kam ich zu der bestimmten Ueberzeugung, dass der Schmelzpunct 210° trotz der wiederholten Angabe von Teuchert nicht richtig sein könne. Zum Ueberfluss wendete ich mich im vorigen Winter an v. Fehling mit der Bitte, mir eine Probe Succinimid zukommen zu lassen. Ich erhielt dieselbe mit dem Bemerken, dass es nicht von der früher untersuchten Darstellung, sondern ein Präparat späteren Datums sei. Es war aber von dem Untersucher selbst dargestellt und als Succinimid declarirt. Nachdem es getrocknet war, bestimmte ich den Schmelzpunct, er lag aber ebenfalls bei 125 bis 126°. Den Rest krystallisirte ich um, verglich Krystallform, Wassergehalt und Elementarzusammensetzung mit denjenigen meiner Präparate — Alles stimmte ganz vortrefflich.

Nachdem ich dann durch andere Arbeit längere Zeit verhindert gewesen war, den Gegenstand weiter zu verfolgen, wurde ich durch die Abhandlung von Mendelejeff über die Nitrile (diese Zeitschr. N. F. 4, 658) wieder daran erinnert. Ich theilte v. Fehling mit, was ich beobachtet und bat ihn nachzusehen, ob der in den Annalen gedruckte Schmelzpunct mit dem von ihm beobachteten übereinstimme und fragte, ob ich, wenn dies nicht der Fall, meine Beobachtung veröffentlichen solle. Ich erhielt darauf folgende Antwort: „Als Sie im vorigen Winter Succinimid wünschten, um den Schmelzpunct zu bestimmen, so habe ich schon damals dieselbe Bestimmung mit dem Ihnen zugeschickten Product vorgenommen und mich überzeugt, dass der Schmelzpunct 210° durchaus falsch ist. Ich kann leider die frühere Bestimmung nicht in meinem Journal finden, es muss aber nothwendig ein Schreib- oder Druckfehler sein.“

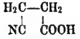
Es dünkt mir hiernach sehr wahrscheinlich, dass Teuchert die in der v. Fehling'schen Abhandlung angegebenen Eigenschaften des Succinimids wiederholt mitgetheilt, aber nicht selbst wieder bestimmt hat.

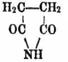
---

1) Als ich bei den Wasserbestimmungen durch Trocknen bei 100° Zeit gewinnen wollte, fand ich, dass das Succinimid bei dieser Temperatur nicht unerheblich verflüchtigt wird.

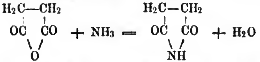
Mendelejeff spricht in seiner Abhandlung die Vermuthung aus, das Succinimid möchte Cyanpropionsäure sein. Ich hatte selbst früher diese Vermuthung gehegt, weil ich es für wahrscheinlicher hielt, dass bei der Bildung des Succinimids aus saurem bernsteinsaurem Ammoniak die Ammoniaksalzseite nitrilirt, als dass, wie man bisher schon annahm, sie nur amidirt wird, und das Amid sich dann mit dem Hydroxyl der Säureseite in Imid und Wasser umsetzt. Auch die sauren Eigenschaften des Succinimids bestärkten mich in dieser Vermuthung.

Ich glaube aber aus meinen bis jetzt angestellten Versuchen schon behaupten zu dürfen, dass Cyanpropionsäure und Succinimid zwei ganz verschiedene Körper sind, die sich in ihrer relativen Constitution so zu einander verhalten, wie es die nachfolgenden Formeln deutlich machen:


Cyanpropionsäure


Succinimid

Die Entstehung der letzteren aus Bernsteinsäureanhydrid und Ammoniak versteht sich hiernach leicht:

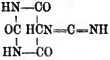


Die Bildung aus saurem bernsteinsaurem Ammoniak muss so aufgefasst werden, wie es bisher schon geschah. Der Uebergang des Succinamids in Succinimid ist eine Wiederholung der so häufig vorkommenden Umsetzung von $2NH_2$ in NH und NH_3 (Anhydramidbildung).

Säure-Eigenschaften kommen, wie wir wissen, keineswegs nur den Carboxyl enthaltenden Carboniden zu, sondern auch ganz besonders denjenigen Imid enthaltenden, in welchen NH *zwei*mal mit CO in Vereinigung steht.

Es gehören hierher z. B. die Parabansäure, Barbitursäure, Dialursäure u. s. w. Sie spielen die Rolle zweibasischer Säuren, weil sie zwei Radicale Imid enthalten, die beide mit je 2CO in Verbindung stehen.

Auch die Harnsäure, deren relative Constitution ich durch folgende Formel ausdrücken möchte, ist hierher zu rechnen:


Harnsäure

Das Succinimid enthält nur ein Imid, das mit 2CO verbunden ist, es spielt deshalb die Rolle einer einbasischen Säure.

München, den 28. März 1869.

Ueber die Producte der trocknen Destillation der Glycolsäure und Milchsäure.

Von A. Krupsky in St. Petersburg.

Das *Glycolsäure-Anhydrid*, beziehungsweise *Glycolid*, ist bis jetzt auf directem Wege, d. i. aus der Säure selbst, noch nicht erhalten worden. Dennoch fehlt es nicht an Anzeichen, dass der Körper unter gewissen Umständen aus der Glycolsäure ebenso gewonnen werden kann, wie das Lactid aus der Milchsäure. Vor acht Jahren bemerkte Heintz, bei Gelegenheit der trocknen Destillation von Glycolsäure *im Kohlensäurestrome*, die Bildung eines krystallinischen Sublimats, das in der Wärme schmolz und in allen drei gewöhnlicheren Lösungsmitteln schwer löslich war, wie das Lactid (Pogg. Ann. 109, 473). Aehnliche Beobachtungen sind auch von Schultze (diese Zeitschr. 1862, 618 u. 686) und Drechsel (Ann. Ch. Pharm. 127, 154) mitgetheilt worden.

Als ich Glycolsäure der trocknen Destillation unterwarf, unter den Bedingungen die zur Gewinnung von Lactid aus Milchsäure führen (s. ferner), erhielt ich ein Sublimat, welches sich als Butlerow's *Dioxymethylen*, oder polymerisirtes Methylaldehyd erwies.

Ueber diese Thatsache will ich Folgendes berichten.

Zum Versuch hatte ich zwei Glycolsäure-Präparate bereitet. Das eine war aus Monochloressigsäure, das andere aus Oxalsäure nach der bemerkenswerthen Methode Schultze's dargestellt. Ich bemerke, dass Schultze's Reduction der Oxalsäure nicht nur in theoretischer Hinsicht, sondern auch practisch von Wichtigkeit ist. 6 Pfd. Oxalsäure wurden, in einem grossen gusseisernen Kessel, in 80 Pfd. Wasser gelöst und dazu 6 Pfd. Schwefelsäure gegeben. Es wurden alsdann nach und nach (doch immer in sehr grossen Portionen) $8\frac{1}{2}$ Pfd. sehr feine Zinkfeile eingetragen, und die Flüssigkeit während dieser Zeit fortwährend im Sieden erhalten. Die Gasentwickelung war verhältnissmässig eine sehr mässige. Nachdem alles Zink eingetragen, wurde das Sieden noch während etwa 20 Stunden unterhalten, behufs der vollkommenen Einwirkung des Zinks auf Oxalsäure. Die erhaltene Lösung der Zinksalze wurde mit Kalkmilch im Ueberschuss behandelt, das Filtrat zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure mit der etwas mehr als nöthigen Quantität Barytwasser versetzt, und nach dem Entfernen des gelösten Kalk- und Barytsalzes durch Kohlensäure, mit schwach überschüssigem, in Wasser gelösten basisch-essigsaurem Blei vermischt. Es bildete sich hierbei ein Niederschlag von glycolsaurem Blei, welcher bei grossen Massen der Flüssigkeit und besonders beim Schütteln sich alsbald erzeugt und beinahe amorph erscheint, in kleineren Gefässen aber (namentlich in Proberörchen selbst beim starken Schütteln) sich während vieler Stunden bildet und in krystallinischen, aus kleinen Nadeln bestehenden Aggregaten auftritt.

Aus den von mir angewandten 6 (russ.) Pfunden Oxalsäure erhielt

ich etwas über 100 Grm. dieses basisch-glycolsauren Bleisalzes, welches, gut ausgewaschen und dann in Wasser vertheilt, durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff bis zur völligen Zersetzung circa 35 Grm. freier, auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampfter farbloser Glycolsäure lieferte.

Letztere unterwarf ich der trocknen Destillation aus einer Retorte mit tubulirter Vorlage. Zuerst wurde im Glycerinbade erwärmt, während mehrerer Stunden auf 100—120°, alsdann abermals mehrere Stunden auf 160°; und zuletzt in einem Metallbade (bestehend aus einer Legirung von Blei und Zinn im Verhältnisse $2^1/_{16}$ Blei auf $3^1/_2$ Zinn, welche Legirung bei circa 175° schmilzt) auf 200—220° ununterbrochen einige Tage hindurch. Es bildete sich im Halse der Retorte ein Sublimat; und in der Retorte selbst blieb nach beendigter Erwärmung ein kohliger Rückstand zurück. In der Vorlage, wo sich zuerst die überdestillirende Glycolsäure tropfenweise ansammelte, erschien am Ende auch die starre weisse Substanz, welche hierher von den heissen Theilen des Retortenhalses zufloss und hier erstarrte. Es verbreitete sich, besonders in den letzten Perioden der Destillation ein äusserst scharfer und thränenerregender Geruch. — Um die Substanz aus dem Halse der Retorte herauszunehmen, musste der Retortenhals abgesprengt und in Stücke zerschlagen werden, von deren Oberfläche der harte, scheinbar amorphe und halbdurchsichtige Ueberzug mit einer blanken Stahlscheibe abgelöst und theils abgekratzt wurde. Nach dem Zerreiben im Mörser wurde die Substanz zuerst mit Alkohol, dann mit heissem Wasser gewaschen, in welchem sie als gar nicht löslich erschien. Getrocknet und vom Filter gesammelt betrug das Gewicht des so erhaltenen weissen Pulvers etwas mehr als $1^1/_2$ Grm.

Dieses Pulver hatte nun alle Eigenschaften des Dioxymethylens. Bei gewöhnlicher Temperatur hatte es einen nur schwachen Geruch; aber bei angestrengtem Einziehen durch die Nase rief es ein sehr unangenehmes und sich verstärkendes Kitzeln der Schleimhaut hervor. Beim Erwärmen riecht es unerträglich scharf. Es sublimirt leicht schon unter 100°; das Schmelzen konnte ich aber, wegen der zu unbedeutenden Quantität der Substanz, nicht beobachten. Beim Kochen mit Barytwasser färbt sich die Lösung nach einigen Secunden plötzlich gelb. Es wurden endlich zwei Elementaranalysen angestellt, die eine nach gewöhnlicher Liebig'scher Methode, die andere speciell zur Ermittelung des Wasserstoffgehalts (da die procentische Zusammensetzung des Dioxymethylens von dem des Glycolids hauptsächlich im Wasserstoffgehalte abweicht) in einer geraden Röhre im Sauerstoffstrome. Diese Analysen ergaben:

Kohlenstoff 39,34 Wasserstoff 6,69	Die Formel $(CH^2O)^n$ verlangt:	Kohlenstoff 40,00 Wasserstoff 6,67

Dies Resultat genügt, um die Substanz bei den characteristischen physikalischen Eigenschaften als das *Dioxymethylen* anzusprechen.

Die Thatsache aber der Bildung von Dioxymethylen bei der trocknen Destillation der Glycolsäure ist als Ergänzung zu Heintz's Be-

obachtung zu betrachten, welcher bekanntlich im Jahre 1867 bei trockner Destillation der (Cu- und Al-)*Salze* der Glycolsäure *Dioxymethylen* erhielt (Ann. Ch. Pharm. 140, 257).

Es bleibt die Frage zu entscheiden, unter welchen Umständen die Glycolsäure bei der Destillation eigentlich Glycolid liefere. — Eine Portion Glycolsäure, aus Monochloressigsäure bereitet, lieferte mir bei Destillation auch Dioxymethylen.

Ueber Lactid. Engelhardt's Angaben über die Darstellungsweise des Lactids bei der trocknen Destillation der Milchsäure sind in alle Lehrbücher aufgenommen. Ueberall lesen wir, das Lactid bilde sich nur erst bei einer Temperatur (250°), die derjenigen sehr nahe liegt, bei welcher es sich wieder zersetzen soll; bei 240—245° aber bilde sich keine Spur dieses Körpers (vergl. Ann. Ch. Pharm. 70, 245); bei der Krystallisation desselben aus Alkohol gehe ein Theil der gelösten Substanz verloren, indem letztere bei freiwilliger Verdunstung oder auch beim Abdampfen in Milchsäure verwandelt werde, so dass es nach dem Herauskrystallisiren der Substanz aus der erkalteten heissgesättigten alkoholischen Lösung schon unmöglich sei, noch etwas davon aus der Mutterlauge zu erhalten. Diese Angaben sind unrichtig, da

1. das Lactid schon unter 200° sich sehr leicht bildet, und die günstigste Temperatur, auf welche die Dilactylsäure zu ihrer Entwässerung erhitzt werden soll, 210—215° ist;

2. das Lactid kann in prächtigen rhombischen Krystallen erhalten werden durch freiwillige Verdunstung seiner alkoholischen Lösung in einem Luftstrome, und zwar werden dadurch viel regelmässigere und grössere Krystalle erzielt.

Ich hatte bei sechsmaliger Bereitung von Lactid aus reiner gewöhnlicher Milchsäure der verschiedensten Abstammung Gelegenheit gehabt, von der Richtigkeit dieser Thatsachen mich zu überzeugen. Zur Lactid-Bereitung bringt man 100 Grm. Michsäure in eine Retorte, welche so gross ist, dass die darin eingegossene Flüssigkeit eine mehr breite als hohe Schicht bilde (wesentliche Bedingung eines rascheren Verlaufes des Processes). Der Bauch der Retorte wird mit einem Pappmantel bedeckt, um dem Zurückfliessen des Destillats vorzubeugen. — Zuerst wird 8—10 Stunden im Glycerinbade auf 100—110° erwärmt, um zuerst nur das Wasser mit möglichst wenig Milchsäure zu entfernen. Alsdann halten wir die Temperatur 20—30 Stunden lang auf 135—140°, um Dilactylsäure zu erhalten, deren beinahe völlige Bildung sich alsdann durch Erstarren des Retorteninhalts beim Erkalten kund giebt. Es ist jedenfalls jetzt noch keine trockne Dilactylsäure entstanden, da das sehr allmälige Ueberdestilliren (beispielsweise 1 Tropfen während 1 Stunde) noch sehr lange dauern kann; zur rascheren Erzielung des Zweckes erhöhen wir abermals die Temperatur auf 180°, wobei die Bildung des Lactids sich nach einiger Zeit kund giebt, welche, einmal angefangen, selbst bei 160—170° vor sich geht. Es ist am zweckmässigsten, nachdem man die Hitze auf 180° während 10—15 Stunden erhalten hat, sie zuletzt auf 210—215°

zu steigern (vermittelst des obenerwähnten Metallbades), und sie so bis zu Ende der Destillation (etwa noch 40—50 Stunden) zu erhalten. Das Lactid sammelt sich in dem oberen Theile des Retortenhalses. Nach dem Absprengen des Retortenhalses wird es mit einem Drahte (in compactem Stück) herausgezogen; oder man schmilzt es ans bei Anwendung schwacher Wärme. Die Masse wird im Mörser zerstossen, mit etwas Alkohol (selbst wasserhaltigem) zerrieben und mit mehr Alkohol gewaschen, und nachdem sie vollständig weiss erscheint, in entwässertem Alkohol heiss gelöst; ein Theil des Products krystallisirt beim Erkalten der Lösung aus; den anderen Theil gewinnt man durch Verdunstung der Mutterlauge im Luftstrome. Die wenngleich wasserhaltigen alkoholischen Waschflüssigkeiten geben auch durch Verdunstung im Luftstrome krystallisirtes Lactid, welches durch weiteres Abwaschen leicht völlig von der ihm anhängenden syrupartigen Milchsäure zu befreien ist.

Die Ausbeute an Lactid beträgt auf diesem Wege durchschnittlich etwa 20 Proc. der angewandten Milchsäure. Nimmt man grössere Quantitäten der letzteren, so ist die Ausbeute eine verhältnissmässig geringere. So erhielt ich einmal aus 100 Grm. Milchsäure mehr als 25 Grm. Lactid; und ein anderes Mal aus 250 Grm. Milchsäure, welche während 208 Stunden ununterbrochen destillirt wurden, kaum 46 Grm. Lactid.

Das auf dem angegebenen Wege erhaltene Präparat besass ein ausgezeichnet schönes Ansehen und erwies sich auch bei der Elementaranalyse als völlig reines Lactid.

Bei der auf eben beschriebene Weise ausgeführten Destillation der Milchsäure konnte man niemals Aldehydgeruch wahrnehmen; es verbreitete sich vielmehr ein Geruch, welcher etwas an gebrannten Candis erinnerte, und weit weniger scharf war als der, der sich bei Destillation von Glycolsäure entwickelt.

St. Petersburg, März 1869.

Ueber die Identität von Dichlorbenzoesäure und Para-Dichlorbenzoesäure.

Von F. Beilstein.

Monochlortoluol $C_6H_4ClCH_3$ geht bekanntlich durch Oxydation in die von der normalen Chlorbenzoësäure scharf unterschiedene *Para-Chlorbenzoësäure* über. In gleicher Weise lässt sich vom *Dichlortoluol* $C_6H_3Cl_2.CH_3$ eine *Para-Dichlorbenzoësäure* $C_6H_3Cl_2.CO_2H$ ableiten, über welche wir vor einiger Zeit berichteten (diese Zeitschr. N. F. 4, 661). Es war nun durch den Versuch zu entscheiden, ob die so dargestellte Säure mit dem durch directe Substitution aus Ben-

zoësäure darzustellenden Producte auch isomer, oder vielleicht identisch sei. Der Versuch hat das Letztere entschieden.

Dichlorbenzoësäure lässt sich mit der grössten Leichtigkeit bereiten durch Kochen von Benzoësäure mit Chlorkalklösung. Die Reaction erfolgt zunächst nach der Gleichung:

$$2C_7H_6O_2 + 2CaCl_2O = (C_7H_4ClO_2)_2Ca + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Da, wie es scheint, die Chlorkalklösung nur auf die freie Säure gut einwirkt, und wenig oder gar nicht auf das Kochsalz, so muss, sobald die Flüssigkeit eine neutrale Reaction zeigt, durch Fällen mit concentrirter HCl die organische Säure abgeschieden werden. Man filtrirt die rohe Säure ab und kocht sie abermals mit Chlorkalklösung, bis zu neutraler Reaction:

$$2C_7H_5ClO_2 + 2CaCl_2O = (C_7H_3Cl_2O_2)_2Ca + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Man säuert dann an und wiederholt die Behandlung mit Chlorkalklösung ein drittes, wenn nöthig ein viertes Mal, doch geht durch zu langes Behandeln ein Theil der Säure in *Trichlorbenzoësäure* über.

Die rohe Dichlorbenzoësäure wird an Baryt gebunden und das Barytsalz durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Da dasselbe in Wasser wenig löslich ist (1 Thl. erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 100 Thl. H_2O zur Lösung), so gelingt es sehr leicht daraus vollkommen reine Dichlorbenzoësäure abzuscheiden.

Die *Dichlorbenzoësäure* krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heissem. Sie schmilzt bei 201° und destillirt unzersetzt.

Das *Baryumsalz* $Ba(C_7H_3Cl_2O_2)_2 + 4H_2O$ krystallisirt in glänzenden, feinen Nadeln. Es ist in Wasser wenig löslich.

Das *Calciumsalz* $Ca(C_7H_3Cl_2O_2)_2 + 3H_2O$ bildet nach dem Trocknen glänzende Schuppen. Es ist in H_2O leichter löslich als das Baryumsalz.

Die Untersuchung anderer Derivate der Dichlorbenzoësäure behalten wir uns vor.

Aus dem Obigen ergiebt sich, dass *Dichlorbenzoësäure* aufs Vollkommenste mit *Para-Dichlorbenzoësäure* übereinstimmt. Der Name „*Para*"-Säure kann daher wegfallen. Im *Dichlortoluol* $C_6H_3Cl_2.CH_3$ befinden sich demnach *beide* Chloratome genau an derselben Stelle, wie in der Dichlorbenzoësäure. Es ist dieses eine neue Bestätigung der in letzter Zeit häufig ausgesprochenen Ansicht über den Einfluss schon vorhandener Chloratome auf die Stellung neu hinzutretender Chloratome.

St. Petersburg, März 1869.

Ueber die Homologen des Naphtalins.

Von Th. Stacewicz.

(Vorläufige Notiz.)

Anknüpfend an die Mittheilung von Fittig und Remsen (diese Zeitschr. N. F. 5, 37) über *Aethyl-Naphtalin* theile ich im Nachfolgenden einen vorläufigen Versnch zur Darstellung von *Methyl-Naphtalin* mit.

Zieht man das Verhalten der aromatischen Sulfosalze, sowie das der Fettsänren in der Hitze in Betracht, so wird man zur Vermuthung geführt, *Methyl-Naphtalin* könnte sich bilden durch Erhitzen von Naphtalin-Sulfosalz mit essigsaurem Kalk und Aetzkalk:

$$Ca(C_2H_3O_2)_2 + Pb(C_{10}H_7SO_3)_2 + 2CaO = 2C_{10}H_7(CH_3) + PbSO_3 + CaSO_3 + 2CaCO_3.$$

Der Versuch wurde in der, durch die Gleichung ausgedrückten Weise ausgeführt. Beim Destilliren des Gemenges ging zunächst eine rothgelbe, bald erstarrende Flüssigkeit über, daneben Naphtalin. Das Destillat wurde in Weingeist gelöst und die stark concentrirte Lösung alllmälig mit Wasser versetzt. Der abgeschiedene Körper wurde endlich wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Derselbe bildet dann gelblich gefärbte Blättchen, riecht terpentinölartig,löst sich wenig in Spiritus, leicht in Aether und Terpentinöl. Er löst sich unter Rothfärbung in H_2SO_4 und wird durch HNO_3 nitrirt. Das spec. Gewicht ist nahezu $= 1$. Schmelzpunct 69°.

Die Analyse ergab $C = 92{,}28$ und $H = 7{,}58$, während $C_{11}H_{10}$ verlangt: $C = 93{,}0$ und $H = 7{,}0$.

Die Reaction erfolgt übrigens nicht so glatt, als es der Gleichung nach scheinen könnte. Die Ausbente ist eine äusserst geringe und ich wage daher nicht zu entscheiden, ob hier wirklich Methyl-Naphtalin oder ein Isomeres Naphtalin entsteht. ($C_{10}H_8$ verlangt $C = 93{,}7$ und $H = 6{,}3$). Meine weiteren Versuche werden darüber entscheiden.[1])

St. Petersburg, März 1869.

---

1) Das synthetiscb aus Bromnaphtalin und Jodmethyl bereitete Methylnaphtalin ist eine bei 231—232° constant siedende, farblose Flüssigkeit von 1,027 spec. Gewicht bei 11,5°, welche selbst bei — 18° vollkommen flüssig bleibt. Wir sind im Augenblick damit beschäftigt, diese Verbindung aus den höher siedenden Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers durch fractionirte Destillation abzuscheiden und werden unsere Beobachtungen über die Homologen des Naphtalins in Kurzem ausführlicher mittheilen. F.

Ueber Perchlorbenzol und seine Bildung aus Toluol und Xylol.

Von F. Beilstein und A. Kuhlberg.

Wir haben vor Kurzem mitgetheilt (diese Zeitschr. N. F. 5, 77), dass das Toluol keinen Chlorkohlenstoff C_7Cl_8 zu liefern im Stande ist, sondern dass als schliessliches Chlorirungsproduct stets ein Körper gebildet wird, den wir vorläufig als *Heptachlortoluol* C_7HCl_7 bezeichneten ohne auf seine Constitution weiter einzugehen. Einige Erscheinungen bei der Darstellung dieses Körpers führten uns zu der Vermuthung es möchte hierbei das Toluol-Molecül eine tiefere Zersetzung erleiden. Doch können wir erst jetzt, nach Anstellung einer Reihe vergleichender Versuche, es als ausgemacht hinstellen, dass das sogenannte *Hepta-Chlortoluol* in der That nichts anderes ist, als *Perchlorbenzol* C_6Cl_6. Die Analyse konnte hierüber nicht entscheiden. Man hat:

	C_7HCl_7	C_6Cl_6
C	25,2	25,3
Cl	74,5	74,7
H	0,3	—
	100,0	100,0

Wir haben daher nach Hugo Müller's Verfahren *Perchlorbenzol* dargestellt und bei einem vergleichenden Studium genau denselben Schmelzpunct, Siedepunct und dieselbe Löslichkeit beobachtet, wie für Heptachlortoluol. Es ist sehr bemerkenswerth, dass nicht nur das *Toluol*, sondern auch das *Xylol* eine gleiche Spaltung erleidet, beim Versuche ein *Perchlorxylol* darzustellen.

Herr N. Tawildarow, mit der Darstellung der höheren Chlorderivate des Xylols beschäftigt, hat dasselbe zunächst bei Gegenwart von Jod, so lange noch Absorption erfolgte, mit Chlor behandelt. Dann wurde das sorgfältig gereinigte Rohproduct der Einwirkung von überschüssigem $SbCl_5$ unterworfen. Es wurde sofort eine bedeutende Menge *Perchlorbenzol* gebildet, dessen Reindarstellung leicht gelang. Es ist auffallend, dass beim geringsten Versuche eine weitergehende Substitution zu bewirken, das Molecül des Toluols und Xylols zerfällt, indem die ursprünglich vorhandenen Methylgruppen sämmtlich austreten.

St. Petersburg, März 1869.

Ueber die Farbstoffe der Rhamnus-Beeren. Von W. Stein. — Verf. verwandte zu seinen Arbeiten olivengrüne Beeren. Nachdem dieselben durch Auskochen mit Petroleumäther entfettet waren, wurde ein Theil des Materials mit Wasser und Weingeist ausgekocht und diese Auszüge durch essigsaures Blei gefällt u. s. w., ein anderer Theil wurde nach einander mit Alkohol (80 Proc.), Wasser und Aether erschöpft. So gelang es Stein den in Wasser löslichen Farbstoff (Rhamnin), einen in Wasser unlöslichen Farbstoff (Rhamnetin), einen durch Leimlösung fällbaren Körper (Rhamnin-

gerbstoff), eine stickstoffhaltige Verbindung (Rhamninferment) und einen gummiartigen Körper (Rhamningummi) rein darzustellen. — Das Rhamnin beschreibt der Verf. näher. Dieser Farbstoff ist neben Gummi und Gerbstoff im wässerigen Auszuge der Beeren. Aus diesen kann man durch Alkohol zuerst den Gummi fällen und dann durch Aether den Farbstoff abscheiden. Dadurch scheidet sich das Rhamnin in gelben Flocken ab, die mit Aether gewaschen und dann im Vacuum getrocknet eine goldgelbe Masse lieferten, von der schwammigen Beschaffenheit des Tannins. Die Flocken zerfliessen leicht, ehe sie ganz trocken sind und hinterlassen dann beim Verdampfen eine gummiartige Masse. Lässt man eine alkoholische Lösung des Rhamnins freiwillig verdunsten oder versetzt sie mit wenig Aether, so bekommt man Krystalle dieser Verbindung. Sie krystallisirt in mikroskopischen gelben Nadeln. — In Wasser, Weingeist und Essigsäure löst sich das Rhamnin, in absolutem Alkohol sehr schwer, in Aether und Chloroform kaum. Das reine Rhamnin besitzt einen nur schwachen Geschmack. — Die wässerige Lösung besitzt eine goldgelbe Farbe, die bei längerem Stehen in Braun übergeht. Aus der Lösung wird der Farbstoff nicht gefällt durch essigsaures Kupfer, Blei, Zink oder Aluminium, Zinnchlorür und Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silber, Leimlösung, Barytwasser. Beim Kochen mit Barytwasser trübt sich die Flüssigkeit. Ebenso fällt beim Kochen mit essigsaurem Kupfer ein brauner Niederschlag, beim Kochen mit Silberlösung wird metallisches Silber abgeschieden, eine alkalische Kupferlösung wird vom Rhamnin nicht reducirt. Thonerdehydrat entzieht in der Wärme und überschüssig angewandt das Rhamnin der Lösung fast vollständig. — Aus der Lösung in Weingeist wird das Rhamnin durch Bleisalze vollständig gefällt. — Eisenchlorid färbt die Lösungen olivengrün, Nitroprussidnatrium dunkelbraunroth, Chlorkalklösung dunkelgrün. Schwefelsaures Natron und Chlornatrium fällen aus der wässerigen Lösung das Rhamnin nicht aus. Verdünnte Schwefelsäure und das erwähnte Rhamninferment spalten das Rhamnin in das unlösliche Rhamnetin und einen in Lösung bleibenden gummiartigen Stoff, der beim Kochen alkalische Kupferlösung reducirt. Die Rhamninlösung für sich färbt Zeuge, die mit Alaun oder Zinnsalz gebeizt sind, kaum, jedoch trat eine intensive Färbung ein, sobald der Lösung etwas von dem Rhamninferment zugesetzt wurde. Die braunen Rhamnusbeeren, welche sehr reich an Rhamnin sind und bisher wegen der durch sie nur zu erreichende ungenügende Färbung wenig gebraucht wurden, lassen sich sehr gut zum Färben benutzen, sobald man etwas von dem Auszuge der olivengrünen Beeren zusetzt. Kane hat früher auch einen in Wasser löslichen und einen unlöslichen Farbstoff beschrieben und gab an, dass der unlösliche durch Kochen mit Wasser in den löslichen übergeführt würde. Stein beobachtete dieses Verhältniss bei dem Rhamnetin und Rhamnin nicht. — Das Rhamnin war schwer zu einer Verbrennung rein genug zu bekommen, selbst das krystallisirte Präparat zeigte immer einen geringen Stickstoffgehalt. Das Mittel von mehreren Analysen war folgendes: $C = 54{,}156$; $H = 5{,}530$; $O = 40{,}314$. Diese Zahlen stimmen mit der procentischen Zusammensetzung der Ruberythrinsäure und des Quercitrins überein, namentlich mit letzterem glaubt der Verf. steht das Rhamnin in naher Beziehung. (J. pr. Chem. 105, 97.)

Carbonaphtolsäure. Von A. Eller. — Das Naphtol lässt sich ganz entsprechend dem Phenol überführen in die der Salicylsäure entsprechende Oxysäure des Naphtalins. Das Gemenge von Naphtol mit 1 Mol. Na_2 erhitzt sich beim Ueberleiten von trockner CO_2. Wenn die Bestandtheile gut gemischt sind, so verflüchtigt sich nur wenig Naphtol und findet auf dem Wasserbade unter Aufschäumen der Masse, wobei das Natrium schmilzt, die nahezu vollständige Ueberführung in das Natriumsalz der neuen Säure statt. Man lässt die Masse kurze Zeit an der Luft zur Oxydation des Natriums liegen, löst sie in ziemlich vielem Wasser und fällt mit Salzsäure

die in kaltem Wasser fast unlösliche Säure in gelblichen Flocken aus. Schliesslich wird die Säure aus Aether und Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene Carbonaphtolsäure $C_{11}H_8O_3$ bildet farblose Nadeln, die in kaltem und warmem Wasser wenig, in Alkohol, Aether leicht löslich sind und durch diese Lösungsmittel dem Wasser entzogen werden. Die Säure reagirt sauer und schmilzt unter Bräunung bei 186 - 188°. Das Kaliumsalz bildet schwerlösliche Nadeln. Das Kupfer- und Bleisalz sind schwerlösliche Niederschläge, das erstere ist grün, das letztere weiss. Das Silbersalz bildet einen käsigen Niederschlag. Eisenchlorid erzeugt mit dem Natriumsalz eine starke, *blaue* Färbung. Eisenvitriol nach langer Zeit eine blaurothe Lösung. Chlorbaryum erzeugt keinen Niederschlag. (Dent. chem. G. Berlin 1868, 247.)

Bemerkungen über das Allylsulfür. Von P. de Clermont. — Nach Chancel (s. Jahresber. 1851, 513) soll sich das äthylsulfokohlensaure Kalium bei ungefähr 100° in Fünffach-Schwefelkalium und in ein Oel spalten, welches Chancel für identisch mit dem Knoblauchöl hält. Der Verf. hat diese Versuche mit dem Natriumsalz wiederholt, dabei aber nur Schwefelkohlenstoff und ein Gemenge von verschiedenen Schwefelverbindungen erhalten, deren Natur er nicht bestimmen konnte, die aber vollständig unter 100° übergingen und demnach kein Knoblauchöl (Siedep. 140°) enthalten konnten. (Compt. rend. 67, 1259.)

Ueber eine neue Bildungsweise des Octylalkohols. Von R. D. Silva. — Aus den Früchten von Curcas purgans, einer in verschiedenen Gegenden Afrikas und namentlich auf den Inseln im Archipel des Cap Vert wachsenden Pflanze wird ein dem Ricinusöl sehr ähnliches, aber noch stärker als dieses wirkendes Oel (Purgueira-Oel) gewonnen. Der Verf. hat dieses Oel in ähnlicher Weise, wie Bouis das Ricinusöl behandelt, dasselbe mit Kalilauge verseift und so eine kleine Menge von Octylalkohol erhalten, dessen Siedepunct bei 178 - 180° lag. Die grösste Menge des bei der Destillation erhaltenen Productes hatte aber einen niedrigeren Siedepunct. Der Octylalkohol besass die Eigenschaften des aus Ricinusöl erhaltenen. Das Purgueira-Oel selbst enthält übrigens eine ansehnliche Menge (6 Proc.) Stickstoff und deshalb ist in dem mit Kali daraus gewonnenen Product Ammoniak enthalten. Der Verf. will das Studium dieses Oeles fortsetzen. (Compt. rend. 67, 1261.)

Ueber Zersetzung einiger organischer Silbersalze durch Kochen mit Wasser. Von Hermann Kämmerer. — Kocht man äpfelsaures Silber mit Wasser, bis nur mehr Spuren von Silber in Lösung sind, fällt diese aus, und dampft ein, so erhält man nur Aepfelsäure. — Weinsaures Silber liefert bei gleicher Behandlung nur Weinsäure; die beim Kochen desselben mit Wasser entweichenden Dämpfe reagiren sauer, geben bei Neutralisation mit Barynmhydrat Barynmcarbonat nebst geringen Mengen eines in zugespitzten Nadeln krystallisirenden Baryumsalzes. (Ann. Ch. Ph. 148, 327.)

Ueber einige neue Producte aus dem amerikanischen Petroleum[1]. Von Eug. Lefevre. — Der Verf. erhielt aus dem rohen Petroleum etwa 10 Liter einer nahezu bei — 3° siedenden Flüssigkeit. Diese wurde rectificirt in einem Apparat, der mit 2 Schlangenröhren verbunden war, von denen die eine auf 0° und die andere auf — 20° abgekühlt war. In der 2. Röhre verdichtete sich eine Flüssigkeit, die gegen — 17° siedete und aus einem Gemenge von 65—70 Proc. Propylwasserstoff und 30—35 Proc. Butylwasserstoff bestand. Das spec. Gewicht dieser Flüssigkeit wurde bei — 25° = 0,613 gefunden. Dichtigkeit und Zusammensetzung des daraus bei

---

1) Vergl. Ronalds, diese Zeitschr. N. F. 1, 523. F.

— 17° entwickelten Gases entsprachen dem Propylwasserstoff. Mit Chlor wurde daraus Propylchlorür erhalten, dessen Siedepunct bei 35—40° lag. Die bei — 17° siedende Flüssigkeit eignet sich sehr gut zur Herstellung sehr niedriger Temperaturen. Beim Daraufblasen eines Luftstromes erhält man — 25 bis — 30°, im luftleeren Raum sogar — 45°. — Die bei diesen Operationen zwischen 10 und 15° erhaltene Flüssigkeit (Gemenge von Butyl- und Amylwasserstoff) bewirkt, auf die Haut getröpfelt, eine mehrere Minuten anhaltende absolute Gefühllosigkeit — Der bei 80—90° siedende Theil des Petroleums löst Schwefel leicht auf. Bei sehr langsamem Abkühlen der gesättigten Lösung scheiden sich zuerst vollkommen durchsichtige, prismatische Krystalle ab, die, sobald die Temperatur auf 60° gesunken ist, plötzlich undurchsichtig werden. Von diesem Momente an setzen sich dann sehr gut ausgebildete durchsichtige Octaeder ab, genau so, wie man sie mit Schwefelkohlenstoff erhält. (Compt. rend. 67, 1352.)

Bemerkungen über die allgemeine Methode organische Verbindungen zu reduciren und mit Wasserstoff zu sättigen. Von M. Berthelot. — Der Verf. hebt nochmals hervor, dass die Umwandlung des Benzols in Hexylwasserstoff, die des Alkohols und der Essigsäure in Aethylwasserstoff und viele andere ähnliche Umwandlungen mit Hülfe von Jodwasserstoffsäure vollständige und quantitative (totales et atomiques) sind und dass es wenige Reactionen auf dem Gebiete der organischen Chemie giebt, welche so einfach und glatt verlaufen. Die abweichenden Beobachtungen von Baeyer (diese Zeitschr. N. F. 4, 445) rühren daher, dass dieser Chemiker nicht die vom Verf. angegebenen Vorschriften befolgt hat. Der Verf. hebt deshalb nochmals die Bedingungen hervor, unter welchen die vollständige Umwandlung in gesättigte Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe nur gelingt. Diese sind:

1. Die Jodwasserstoffsäure muss das spec. Gewicht 2 haben. Eine Säure von 1,7 oder selbst 1,8 spec. Gewicht wirkt auf das Benzol z. B. gar nicht ein. Die Verbindung des Phosphorwasserstoffs mit Jodwasserstoff scheint, nach bisher nicht publicirten Versuchen des Verf.'s über die Reduction der Citronensäure, die Reduction zu hemmen, weil die Jodwasserstoffsäure dadurch beständiger wird. Auch Jodphosphor ist ein weniger energisches Reductionsmittel, als die Jodwasserstoffsäure.

2. Es muss das 80—100 fache Gewicht der zu reducirenden Substanz an Jodwasserstoffsäure angewandt werden.

3. Die Temperatur muss 275—280° sein. Bei 250° wird weder das Benzol, noch die Essigsäure angegriffen, während bei 275° vollständige Umwandlung stattfindet Die Ursache liegt darin, dass die Jodwasserstoffsäure erst gegen 275° sich zu zersetzen beginnt. Ueber 300° wird diese Zersetzung so stark, dass der gebildete Wasserstoff die stärksten Röhren sprengt, bei noch höherer Temperatur, bei etwa Dunkelrothgluth verkohlt und zerstört das Jod die meisten Kohlenwasserstoffe.

4. Das Erhitzen muss ungefähr 24 Stunden fortgesetzt werden. Nach 2—3 stündigem Erhitzen liefert das Benzol z. B. nur kleine Mengen von Hexylwasserstoff.

5. Das Erhitzen muss in einem Oelbade geschehen, weil man nur in solchen Bädern die Temperatur in allen Theilen des Apparates gleichförmig und constant erhalten kann. Mit den jetzt fast allgemein angewandten Luftbädern ist das nicht möglich. (Bull. soc. chim. 10, 435.)

Ueber prismatische arsenige Säure. Von A. Scheurer-Kestner. — Der Verf. hat die von Wöhler zuerst beobachtete prismatische arsenige Säure in einem Ofen zum Rösten von Kiesen aufgefunden. Der Hauptcanal, welcher das schwefligsaure Gas des Ofens in die Bleikammer führte, war mit undurchsichtigen, mehrere Millimeter langen rhomboïdalen Prismen von arseniger Säure bekleidet, die auf einer pulverigen Masse von Eisen-

oxyd und schwefelsaurem Eisenoxyd sassen und vollständig frei von jeder fremdem Substanz waren. Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass die arsenige Säure diese Form anzunehmen scheint, wenn sie auf trocknem Wege und sehr langsam in einem Strom von schwefliger Säure krystallisirt. Jedoch scheinen auch noch andere Bedingungen vorhanden zu sein, wenigstens hat der Verf. vergeblich versucht, diese Krystallform im Kleinen zu erhalten. Wird eine concentrirte Lösung von Arsensäure mit arseniger Säure übersättigt, so scheidet sich letztere beim Erkalten in sehr prismatischen Nadeln ab. (Bull. soc. chim. 10, 444.)

Ueber Verbindungen von Chromoxyd mit Magnesia. Von R. Nichols. Es ist bekannt, dass man Chromoxyd nicht quantitativ von den alkalischen Erden durch Ammoniak trennen kann. Nach des Verf.'s Versuchen ist der Fehler, den man hierbei begehen kann, grösser, als man gewöhnlich annimmt, denn aus Lösungen, die einigermassen erhebliche Mengen von Chromoxyd und Magnesia enthalten, wird durch Ammoniak sowohl, wie durch Schwefelammonium selbst bei Anwesenheit von viel Salmiak der grösste Theil der Magnesia mit dem Chromoxyd gefällt. Der so erhaltene Niederschlag ist in festen Alkalien nahezu oder ganz unlöslich und selbst wenn er in Salzsäure gelöst und zu dieser Lösung kalte Natronlauge gesetzt wird, scheidet sich die ganze Menge der Magnesia und die grösste Menge des Chromoxyds wieder ab. Da die Ursache dieser Erscheinungen augenscheinlich in einer bestimmten Affinität der Magnesia zum Chromoxyd liegt, so hat der Verf. die aus verschiedenen Lösungen entstehenden Niederschläge näher untersucht. Abgewogene Mengen von Chromalaun und schwefelsaurer Magnesia wurden zusammen in Wasser gelöst und mit Ammoniak ausgefällt. Darauf wurde im Filtrat die Magnesia bestimmt und der Niederschlag, nachdem er wieder in Salzsäure gelöst war, mit überschüssiger Natronlauge gefällt und im Filtrat das gelöste Chromoxyd bestimmt. Die folgende Tabelle enthält die vom Verf. erhaltenen Resultate.

	Gehalt der Lösung.	MgO im ammoniakal. Filtrat.	Cr_2O_3 in der überschüss. Natronlauge gelöst.
I.	2,5098 $Cr_2K_2(SO_4)_4$ 0,5240 $MgSO_4$	keine	0,0103
II.	2,4979 $Cr_2K_2(SO_4)_4$ 0,615 $MgSO_4$	0,0105	0,0181
III.	2,469 $Cr_2K_2(SO_4)_4$ 0,302 $MgSO_4$	keine	0,040
IV.	2,0244 $Cr_2K_2(SO_4)_4$ 0,250 $MgSO_4$	Spur	0,1167
V.	2,3967 $Cr_2K_2(SO_4)_4$ 0,3005 $MgSO_4$	keine	0,025
VI.	1,012 $Cr_2K_2(SO_4)_4$ 0,500 $MgSO_4$	0,0077	0,1508

Bei allen Fällungen wurde Ammoniak, nur bei Versuch II anstatt dessen Schwefelammonium angewandt. Die mit überschüssiger Natronlauge erhaltenen Niederschläge wurden analysirt und zu dem Zweck mit Soda und Salpeter geschmolzen. Diese Operation musste, um vollständige Trennung zu erreichen, zweimals nach einander ausgeführt werden. Der Niederschlag von Versuch I hatte nahezu die Zusammensetzung MgO,Cr_2O_3, der von Versuch III war nahezu $MgO(Cr_2O_3)_2$, der von Versuch VI nahezu $(MgO)_2Cr_2O_3$. (Sill. Am. J. [2] 47, 16.)

Ueber die Umwandlung der Cyansäure in ihre Isomeren und die umgekehrte Umwandlung. Von L. Troost und P. Hautefeuille. — Das Cyamelid und die Cyanursäure gehen unter 150° nicht in bemerkbarer Weise in Cyansäure über. Gegen 440° (Siedep. des Schwefels) erfolgt die Umwandlung sehr rasch, aber sie ist begleitet von einer theilweisen Zersetzung, welche freilich nur sehr langsam stattfindet, aber doch bemerkbar wird, wenn der Versuch längere Zeit fortgesetzt wird, wie es erforderlich ist, wenn man sicher sein will, dass der von der gasförmigen Säure ausgeübte Druck constant ist. Unter 350° findet indess keine Zersetzung statt, so dass man das Tensionsgesetz der Umwandlung dieser Körper zwischen 150 und 350° erforschen kann. Die Verf. haben sich dazu zweier verschiedener Methoden bedient, je nachdem die Versuche unter oder über 250° ausgeführt wurden. Der zu den Versuchen unter 250° benutzte Apparat bestand aus einer Glasröhre, die die feste Substanz enthielt und seitlich mit einem ungefähr 30 Centim. hohen Manometer versehen war. Der Apparat wurde luftleer gemacht, dann zugeschmolzen und darauf in ein Oelbad getaucht, dessen Temperatur durch einen Gasofen constant gehalten wurde. In der Nähe von 250° findet eine völlig analoge Erscheinung, wie beim Verdampfen von Flüssigkeiten, statt; die Quecksilbersäule erreicht ziemlich rasch in dem Manometer eine Grenzhöhe, die unabhängig von der Menge der überschüssigen Substanz und von dem krystallisirten oder amorphen Zustande dieser ist. Bei Temperaturerhöhung wächst der Druck, aber dieser erreicht nach einigen Stunden wieder seine vorherige Grösse, wenn man auf die frühere Temperatur zurückgeht. Diese Tensionen der isomeren Umwandlung machen sich indess nicht mit gleicher Leichtigkeit bei jeder Temperatur bemerkbar. Zwischen 150 und 200° erreicht der Druck nur sehr langsam seine Maximalgrenze und wenn man durch eine neue momentane Temperaturerhöhung diese Grenze überschritten hat, so sind mehrere Tage erforderlich, bis der Druck wieder auf seinen vorherigen Werth gesunken ist. Die Umwandlung der gasförmigen Cyansäure in ihr festes Isomeres ist noch viel langsamer; wenn man nach dem Erhitzen über 150° die Temperatur sinken lässt, z. B. auf 100°, ist sie erst nach 8 Tagen beendigt. Dabei erhält man übrigens verschiedene Resultate, je nach der Temperatur, bei welcher diese Umwandlung erfolgt, über 150° erhält man vollständig durchsichtige, in Wasser lösliche Krystalle von gewöhnlicher Cyansäure[1]), unter 150° erhält man Cyamelid und unlösliche, amorphe Cyanursäure. Die Verf. haben 3 Reihen von Versuchen ausgeführt, die eine mit vollständig trockner Cyanursäure, die beiden anderen mit Cyamelid. Die folgende Tabelle, welche die Resultate dieser Versuche enthält, zeigt, dass die Tensionen des aus Cyamelid oder aus Cyanursäure entwickelten Cyansäuredampfes mit der Temperatur wachsen und dass die Umwandlung ihr Ende erreicht, sobald die Cyansäure auf die isomere Verbindung einen für jede Temperatur bestimmten Druck ausübt:

Temper.	Tension	Temper.	Tension	Temper.	Tension
160°	56 Mm.	195°	125 Mm.	251°	285 Mm.
170°	68 „	215°	157 „	330°	740 „
180°	94 „	227°	180 „	350°	1200 „

Die beiden letzten Zahlen wurden nach einer anderen als der oben beschriebenen Methode erhalten. Im Laufe ihrer Untersuchungen hatten die Verf. nämlich die Beobachtung gemacht, dass die dampfförmige Cyansäure sich um so leichter in ihr festes Isomeres verwandelt, wenn man den einer bestimmten Temperatur entsprechenden Grenzdruck überschreitet, je höher diese Temperatur ist. Die Temperaturerhöhung erleichtert also die Wärmeentwicklung, welche die Umwandlung begleitet. Während nämlich ein Ueber-

1) Im Original steht: ainsi, au dessus de 150 degrés, on obtient des cristaux d'acide cyanique ordinaire parfaitement transparents et solubles dans l'eau. Wir wissen nicht, was die Verf. unter „acide cyanique ordinaire" verstehen. F.

schuss des Dampfes bei gewöhnlicher Temperatur der Umwandlung tagelang widersteht, erfolgt diese bei 250° in einigen Stunden und bei 350° in einigen Minuten. Wenn man daher Cyansäuredampf in einen Apparat, dessen Enden ungleiche Temperaturen haben, unter einem höheren Druck, als der höchsten Temperatur entspricht, gelangen lässt, so wird die Condensation des Dampfüberschusses am raschesten an den heissesten Theilen stattfinden und nach kurzer Zeit wird sich der dieser Temperatur entsprechende Druck herstellen. Der Apparat, dessen sich die Verf. bedienten, bestand aus einem Ballon, der mit einem Manometer in Verbindung war. Der Ballon wurde auf 350° (Siedep. des Quecksilbers) erhitzt und alle anderen Theile wurden mit einem Schlangenrohr umgeben, welches beständig mit Wasserdampf von 100° angefüllt war. Nachdem der Ballon ausgepumpt war, liess man rasch Cyansäuredämpfe eintreten. Der Druck erreichte sehr rasch 1200 Mm. und blieb constant, in welcher Quantität man auch Cyansäure eintreten liess, indem der Ueberschuss immer in gleichem Masse sich condensirte.

(Compt. rend. 67, 1345.)

Untersuchungen über die Constitution des Toluols und der davon sich ableitenden Basen Von A. Rosenstiehl. — Da das Toluol zwei isomerische Basen liefert, hat der Verf. Versuche ausgeführt, um zu entscheiden, ob das Toluol ein Gemenge von 2 Kohlenwasserstoffen, oder ob es ein einziger Kohlenwasserstoff ist, der mit Salpetersäure zwei isomerische Nitroverbindungen liefert. Um die beiden isomeren Toluidine in Toluol zurückzuführen, hat der Verf. die Methode von Hofmann gewählt, die darauf beruht, dass man die Basen in Cyanüre verwandelt, diese in die Säuren überführt und die Salze dieser Säuren der trocken Destillation unterwirft. Da Hofmann die Derivate beschrieben hat, welche aus dem Toluidin entstehen, erwähnt der Verf. nur die aus dem Pseudotoluidin erhaltenen Producte. Das ameiseusaure Pseudotoluidin verwandelt sich bei trockner Destillation in Wasser und das entsprechende Formamid, gleichzeitig aber wird eine ansehnliche Menge der letzteren Verbindung in Kohlenoxyd und Pseudotoluidin zerlegt.

Das *Pseudotolylformamid* $N\left\{\begin{matrix}CHO\\ \beta C_7H_7\\ H\end{matrix}\right.$ krystallisirt in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen, ist wenig löslich in Wasser, aber leicht löslich in einer Lösung von ameisensaurem Pseudotoluidin. Es schmilzt bei 50° und erstarrt wieder bei 30°. Bei trockner Destillation zersetzt es sich grossentheils in Kohlenoxyd und Pseudotoluidin. Dieselbe Spaltung erleidet es bei der Destillation mit Phosphorsäure-Anhydrid, mit geschmolzenem Chlorzink oder rauchender Salzsäure; dabei bildet sich aber gleichzeitig eine neutrale Substanz, die bei 205—210° siedet und mit alkoholischem Kali Ammoniak und eine in Blättchen krystallisirende, sublimirbare Säure liefert. Der Verf. konnte sich auf diese Weise keine zur Untersuchung genügende Menge Säure verschaffen und noch weniger daraus wieder Toluol bereiten. Besser gelang die Umwandlung der Base in Toluol mit Jodwasserstoffsäure. Dieser Versuch ist von Berthelot ausgeführt (s. die folgende Abhandlung). — Der Verf. hat ferner die Bildung der beiden isomeren Basen aus demselben Kohlenwasserstoff durch zahlreiche Versuche nachgewiesen. Von Berthelot ist ein Toluol untersucht, welches der Rothglühhitze ausgesetzt gewesen war, und ein Toluol, welches durch Zersetzung des Xylols bei Rothgluth entstanden war. In beiden Fällen lieferten die Nitroverbindungen sowohl Toluidin, wie Pseudotoluidin. Der Verf. selbst hat das nach der Methode von Fittig und Tollens synthetisch dargestellte Toluol in Basen verwandelt und dabei ausser dem von Fittig und Tollens schon isolirten Toluidin auch Pseudotoluidin erhalten[1]). Dasselbe Resultat lieferte

---

1) Es steht das vollkommen im Einklang mit unseren eigenen Versuchen. In unserer Abhandlung (Ann. Ch. Pharm. 131, 308) haben wir erwähnt, dass die

ein durch trockne Destillation des Tolubalsams bereitetes Toluol. Alle diese Tolnolsorten von verschiedenem Ursprung ergaben dasselbe Resultat: ein krystallisirendes, dem Toluidin entsprechendes Nitrotoluol und daneben eine flüssige, dem Pseudotoluidin entsprechende isomerische Verbindung. — Der Verf. hat ferner durch quantitative Versuche (mit Hülfe einer sehr empfindlichen und genauen volumetrischen Methode, die später beschrieben werden soll) nachgewiesen, dass dasselbe Toluol unter allen Verhältnissen zwei Nitrotoluole durch Reduction derselben 2 Basen liefert, dass aber das relative Verhältniss der beiden Nitroverbindungen kein constantes ist. Das Gemenge der daraus bereiteten Basen enthielt nie mehr als 66 Proc. und nie weniger als 33 Proc. Toluidin. (Compt. rend. 68, 602.)

Beobachtungen über denselben Gegenstand. Von M. Berthelot. — Das Pseudotoluidin verwandelt sich beim Erhitzen mit dem 60fachen Gewicht Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 2 auf 270° fast vollständig in Ammoniak und Heptylwasserstoff. Es verhält sich demnach wie das Toluidin oder ganz verschieden vom Methylanilin. — Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure liefert das Pseudotoluidin als hauptsächliches und fast ausschliessliches Product Toluol, neben einer Spur von Benzol und einem condensirten Kohlenwasserstoff. — Mit 40 Th. Jodwasserstoffsäure entsteht ein Gemenge von Toluol und Heptylwasserstoff, die durch rauchende Salpetersäure leicht von einander getrennt werden können. Der Verf. hat einige vergleichende Versuche mit dem Toluol aus Toluidin und dem aus Pseudotoluidin angestellt. Das Toluol aus Pseudotoluidin liefert ein zum grossen Theil krystallinisches Nitroproduct. Die daraus regenerirte Base enthielt eine Spur Anilin und war ein Gemenge von Toluidin und Pseudotoluidin. Das Toluol aus dem krystallisirten Toluidin lieferte eine flüssige Nitroverbindung und bei der Reduction dieser ein Gemenge von Toluidin und Pseudotoluidin, dem keine nachweisbare Menge von Anilin beigemengt war. — Die prachtvoll blaue Reaction des Toluidins lässt sich noch bei unendlich kleinen Mengen von Toluidin erhalten, wenn man die wässrige Lösung mit Aether schüttelt, den abgehobenen Aether in einer Schale verdunstet, dann 2—3 Cc. Schwefelsäure (Bihydrat) hinzufügt und das Ganze den Dämpfen von rauchender Salpetersäure aussetzt. Die schöne blaue Farbe tritt augenblicklich auf.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass dasselbe Toluol im Stande ist beide Basen zu liefern und dass die Isomerie nicht bei dem Kohlenwasserstoff selbst schon vorhanden ist. (Compt. rend. 68, 606.)

Ueber den Einfluss des Druckes auf chemische Erscheinungen. Von L. Cailletet. — Um den Einfluss des Druckes auf chemische Erscheinungen zu untersuchen, hat der Verf. eine kräftige hydraulische Pumpe mit einem gusseisernen Reservoir in Verbindung gesetzt. An dieses Reservoir war eine kupferne Capillarröhre von beliebiger Länge befestigt, welche mit einer an der einen Seite durch einen Schrauben-Aufsatz verschlossenen Glasröhre verbunden werden konnte. In diesem Röhren-Laboratorium sind die meisten der folgenden Versuche ausgeführt. Die Biegsamkeit der kupfernen Röhre macht es möglich denselben nach jeder Richtung hin zu bewegen und damit zu operiren, als ob es ganz frei wäre. Der Druck wurde durch einen eigens dazu construirten Regulator während der Versuche constant erhalten und bestimmt. Bringt man in die Röhre ein Zinkblech und Salzsäure, so bemerkt man, dass die anfangs heftige Wasserstoffentwicklung sich mit der Zunahme des Druckes verlangsamt und häufig ganz aufhört. Durch vergleichende Versuche wurde gefunden, dass ein

---

Base, welche wir aus dem reinen synthetischen Toluol erhielten, anfangs selbst bei starker Abkühlung flüssig blieb und dass wir erst durch wiederholtes Umkrystallisiren des oxalsauren Salzes daraus festes Toluidin gewinnen konnten. F.

Zinkblech, welches bei der Einwirkung von Salzsäure an freier Luft in einer bestimmten Zeit eine Gewichtsabnahme von 10 zeigt, unter genau denselben Verhältnissen aber unter einem Druck von 60 Atmosphären nur eine Gewichtsabnahme von 4,7 und unter einem Druck von 120 Atmosphären nur eine Gewichtsabnahme von 0,1 erleidet. Ebenso verhalten sich die Mengen von kohlensaurem Kalk, welche sich in Salpetersäure in derselben Zeit unter einem Druck von 150 Atmosphären und an freier Luft lösen, wie 1 : 11,09. — Diese Verlangsamung der chemischen Einwirkung scheint ganz allgemein zu sein. Die stärksten Säuren wirken unter hohem Druck auf Eisen, Zinn, Aluminium, Schwefeleisen u. s. w. fast gar nicht ein. Auch die Zersetzung des Wassers durch den electrischen Strom wird durch Druckerhöhung gehemmt, obwohl, wie man sich durch eine Bussole leicht überzeugen kann, die Stromstärke dadurch nicht beeinflusst wird. — Bringt man Natriumamalgam und Wasser in eine Glasröhre und schmilzt diese zu, so hört die Oxydation des Natriums ganz oder fast ganz auf, sobald der sich anfänglich entwickelte Wasserstoff einen hinreichend starken Druck ausübt. — Die durch Druckerhöhung so beträchtlich verlangsamte chemische Einwirkung kann durch Temperaturerhöhung wieder beschleunigt werden. Die Gasmengen, welche ein Zinkstreifen in verdünnter Schwefelsäure in dem obigen Apparat bei 0° und bei 50° entwickelten, standen im Verhältniss von 1 : 2,8. — Wenn nun die Energie der chemischen Zersetzung im umgekehrten Verhältniss zum Druck steht, so müssen auch die Zersetzungserscheinungen, welche schon an freier Luft stattfinden, im luftleeren Raum an Intensität zunehmen. Die Versuche des Verf. haben dies vollständig bestätigt. Die Quantitäten, welche sich an freier Luft in Säuren lösen, sind geringer, als die in derselben Zeit im luftleeren Raum gelösten. Beim Aluminium, eingetaucht in Salzsäure, ist dieses Verhältniss 1 : 1,68, beim Zink in Schwefelsäure 1 : 1,53, beim kohlensauren Kalk in Salpetersäure 1 : 2,51.

Nach diesen Versuchen scheint der Schluss berechtigt zu sein, dass bei hinreichend hohem Druck eine vollständige Indifferenz der mit einander in Berührung gebrachten Substanzen eintreten wird. Es scheint ferner daraus zu folgen, dass die chemische Affinität keine besondere Kraft ist, sondern dass die chemischen Verbindungen und Zersetzungen unmittelbar abhängig sind von den mechanischen Erscheinungen, unter welchen sie stattfinden, was auch die von einem ganz anderen Gedankengang aus unternommenen Versuche von Debray und Gernez schon für eine gewisse Anzahl von Zersetzungen bewiesen haben. (Compt. rend. 68, 395.)

Ueber den Einfluss des Druckes auf chemische Erscheinungen. Von M. Berthelot. — Nach den Versuchen des Verf.'s wird die Wirkung des Zinks auf die Säuren durch den Druck keineswegs wirklich aufgehoben, sondern nur verlangsamt und diese Verlangsamung ist keine directe Wirkung des Druckes, sondern wird durch Nebenumstände bedingt, wie z. B. durch die Sättigung der Säureschicht an der Oberfläche des Zinks. Sobald die mit dem Zink in Berührung befindliche Säure gesättigt ist, hört die Bewegung der Flüssigkeit auf, bis durch die Bewegung der Flüssigkeit oder durch Diffusion eine neue Menge Säure mit dem Zink in Berührung kommt. Allein die Diffusion erfolgt nur langsam und die Bewegung der Flüssigkeit, die schon durch den engen Durchmesser der Röhren gehemmt ist, wird um so mehr begrenzt, je geringer die Zahl und das Volumen der Gasblasen wird, dieses Volumen nimmt aber um so mehr ab, je stärker der Druck wird, und umgekehrt. Ausserdem aber scheint der Wasserstoff anfänglich auf dem Zink eine Art von Ueberzug zu bilden, der das Metall von der sauren Lösung trennt und zu dessen Entfernung Bewegung, Reiben oder die Wirkung eines luftleeren Raumes erforderlich ist. Es ist demnach nicht der Druck, der direct die Wasserstoffentwicklung sistirt.

Trotzdem aber kann man nicht sagen, dass der Druck bei chemischen Erscheinungen keine Rolle spielt, aber es sind das ganz andere Reactionen

als die der Säuren auf die Metalle. So wirkt er z. B. indem er gewisse Körper mit einander in Berührung hält, die auch schon ohne Druck auf einander einwirken, in allen Fällen, wo diese Körper Neigung haben sich von einander zu trennen, weil die einen gasförmig, die andern fest oder flüssig sind. Der Druck kommt ferner in Betracht bei allen den Reactionen, die durch das Auftreten umgekehrter Reactionen begrenzt sind, wie bei den Erscheinungen der Dissociation, des mobilen Gleichgewichts der Aether-Reactionen und der Reactionen in der Hitze (reactions pyrogénées). (Compt. rend. 68, 536.)

Ueber eine mit dem Rosanilin isomerische Verbindung. Von A. Rosenstiehl. — Der Verf. hat ein Gemenge von Anilin und Pseudotoluidin mit Arseniksäure erhitzt und die so erhaltene Base und deren Salze mit dem aus Anilin und Toluidin auf dieselbe Weise bereiteten Rosanilin verglichen. Diese Untersuchung ergab, dass das Pseudorosanilin so ausserordentlich ähnlich dem Rosanilin ist, dass man versucht ist, es für identisch damit zu halten. Beide Basen haben dieselbe Zusammensetzung $C_{20}H_{19}N_3.H_2O$, die salzsauren Salze krystallisiren in derselben Krystallform, besitzen dasselbe Löslichkeitsverhältniss (2,4 Grm. Salz in 1000 Grm. Wasser bei 9°), dasselbe Färbungsvermögen und geben dieselbe Farbenuance. Ein kleiner Unterschied zeigt sich nur in der ungleichen Leichtigkeit, mit welcher die beiden freien Basen krystallisiren. Das aus seinen Salzlösungen gefällte Pseudorosanilin ist amorph, während das Rosanilin nach und nach krystallinische Structur annimmt. Ausserdem scheint das salzsaure Pseudorosanilin etwas weniger beständig, als das salzsaure Rosanilin zu sein. Dass diese beiden Basen aber nicht identisch sind, zeigt sich, wenn man sie mit dem 10fachen Gewicht Jodwasserstoffsäure von 2,0 spec. Gewicht 24—48 Stunden auf 190° erhitzt. Das Rosanilin liefert bei dieser Behandlung etwa $^1/_3$ der theoretischen Menge von Anilin und Toluidin, während der Rest desselben in Leukanilin übergeht. Arbeitet man unter Verhältnissen, bei denen eine energischere Reduction stattfindet, so wird nicht das Leukanilin, sondern das wieder gebildete Anilin weiter angegriffen und in Ammoniak und einen Kohlenwasserstoff (Hexylwasserstoff?) zerlegt. Das Toluidin widersteht der Reduction besser. Wird das gebildete Leukanilin von Neuem mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, so liefert es eine neue Menge von Anilin und Toluidin. Bei dieser Reduction entstehen aus dem Rosanilin nur Anilin und Toluidin, aber keine Spur von Pseudotoluidin. Das Pseudorosanilin dagegen liefert unter denselben Verhältnissen nur Anilin und Pseudotoluidin, aber kein Toluidin. Der Verf. hat darauf käufliche Fuchsinsorten aus verschiedenen Fabriken in derselben Weise untersucht und aus allen Gemenge von Anilin, Toluidin und Pseudotoluidin erhalten, woraus folgt, dass die käuflichen Fuchsinsorten sämmtlich Gemenge von zwei isomerischen Substanzen sind. (Compt. rend. 68, 335.)

Ueber die volumetrische Bestimmung des käuflichen Jods. Von Adolph Bobierre. — Der Verf. löst eine abgewogene Menge des Jods in concentrirter Jodkaliumlösung, verdünnt diese Lösung auf 100 Cc. und lässt sie tropfenweise in eine alkalische Lösung von arseniger Säure von bekanntem Gehalt fallen. Der einzige Unterschied von der bekannten Methode besteht darin, dass der Verf. den Moment, wo die arsenige Säure oxydirt ist, nicht mit Stärkekleister bestimmt, sondern der Lösung der arsenigen Säure einige Cc. Benzol hinzusetzt und mit dem Zusatz der Jodlösung aufhört, sobald sich dieses rosa färbt. (J. pharm. 9, 5.)

Mittheilungen aus dem chemischen Institut in Bonn.

Ueber die Synthese der Hydroparacumarsäure.

Von J. Buchanan und C. Glaser.

Durch Einführung der Hydroxylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatomes in den Benzolkern der Phenylpropionsäure müssen der Theorie nach drei isomere Oxyphenylpropionsäuren entstehen, die den drei isomeren Oxybenzoësäuren entsprechen würden.

Nun sind drei Säuren der Formel $C_9H_{10}O_3$ bekannt, für die eine solche Constitution in hohem Grade wahrscheinlich gemacht ist. Es sind dies: die *Phloretinsäure*, die *Melilotsäure* und die *Hydroparacumarsäure*. Die Structur dieser Säuren lässt sich durch die Formel $C_6H_4\begin{cases}OH\\C_3H_5O_2\end{cases}$ ausdrücken; ihre Isomerie ist bekannt durch die relativ verschiedene Stellung der beiden Seitenketten im Benzolkern.

Diese Verbindungen lassen sich demnach in die 3 Reihen einordnen, die man für diejenigen Benzolabkömmlinge aufgestellt hat, welche durch Vertretung zweier Wasserstoffatome des Benzols durch andere Atome oder Atomgruppen entstanden sind. Man erhält dadurch folgende Zusammenstellung:

I.	II.	III.
Orthoreihe	*Metareihe*	*Parareihe*
(1 : 2)	(1 : 3)	(1 : 4)
Oxybenzoësäure	*Salicylsäure*	*Paraoxybenzoësäure*
Phloretinsäure.	*Melilotsäure*	*Hydroparacumarsäure*

Wir haben die Einführung von Hydroxyl in das Radical C_6H_5 der Phenylpropionsäure in der Weise ausgeführt, dass wir aus der *Nitrophenylpropionsäure* die *Amidosäure* darstellten, diese in die *Diazoverbindung* überführten und die letztere durch Kochen mit Wasser zersetzten. Die hierbei entstehende Säure ist die *Paraoxyphenylpropionsäure*, dieselbe erwies sich als identisch mit der von Hlasiwetz und Malin (Hlasiwetz, Ann. Ch. Pharm. 142, 358 oder diese Zeitschr. N. F. 3, 655) beschriebenen *Hydroparacumarsäure*. Durch diese Untersuchungen haben wir folgende neue Verbindungen kennen gelernt.

1. *Nitrophenylpropionsäure* $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\C_3H_5O_2\end{cases}$. Diese Verbindung entsteht leicht, wenn man Hydrozimmtsäure in kleinen Mengen (circa 30 Grm.), die sich in einem geräumigen Kolben befinden, mit Salpetersäure von 1,5 übergiesst. Es findet eine durch Abkühlen zu mässigende Reaction statt, nach deren Beendigung man die Masse in Wasser giesst; die Nitrosäure wird dabei als gelblicher Krystallbrei gefällt. Zur Reinigung der Nitrosäure führt man dieselbe in das Natronsalz über und fällt sie aus demselben in verdünnter heisser Lösung mit Salzsäure. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser kann die Säure vollkommen rein erhalten werden.

Die Nitrophenylpropionsäure krystallisirt in schwach gelben feder-

förmig gruppirten Krystallaggregaten. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem leichter löslich. Aether und Alkohol lösen dieselbe ziemlich leicht. Die reine Säure wird beim Erwärmen weich, schmilzt vollständig bei 153° und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen grosskrystallinischen Masse.

Die Salze der Nitrophenylpropionsänre sind im Allgemeinen leicht löslich und schwer krystallisirbar. Das Silbersalz nnd das Bleisalz sind gelbliche Niederschläge. Wir haben diese Salze nicht näher untersucht.

Um die relative Stellung der in die Phenylpropionsäure eingeführten Nitrogruppe zur Seitenkette $C_3H_5O_2$ zu ermitteln, wurde die reine Verbindung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt. Sie ging dabei vollständig in *Nitrodracylsäure* über. Hieraus folgt, dass die nitrirte Phenylpropionsäure der Parareihe angehört und dass man dieselbe mit dem Namen *Para-Nitrophenylpropionsäure* bezeichnen kann.

Da Malin die Hydroparacumarsäure durch Wasserstoffaddition aus der Paracumarsäure gewonnen hat, nnd letztere Säure mit schmelzendem Kali Paraoxybenzoësäure liefert, so muss die Hydroparacumarsäure als eine *Para-Oxyphenylpropionsäure* angesehen werden. Ist diese Folgerung richtig, so muss ferner unsere Nitrophenylpropionsäure durch Ersetzung der Gruppe NO_2 durch OH in die Hydroparacumarsäure übergeführt werden können. Die volle Bestätigung dieser Schlussfolgerung liefern die nachfolgenden Resultate.

Bei Reduction der Nitrozimmtsäure entsteht bekanntlich neben Amidozimmtsäure eine Verbindung, die ein Molecül Wasser weniger enthält, als die Amidosäure und welcher man den Namen *Carbostyryl* gegeben hat. Ein ähnlicher Körper wurde bei Reduction der Nitrophenylpropionsäure erhalten; wir bezeichnen denselben mit dem Namen Hydrocarbostyrol.

2. *Hydrocarbostyrol* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH\\C_3H_4O\end{matrix}\right>$. Nitrophenylpropionsäure wurde in einem geräumigen Kolben mit Zinn und Salzsäure behandelt, die saure Lösung mit viel Wasser verdünnt nnd sofort filtrirt. Beim Stehen des Filtrates scheiden sich dann Nadeln aus, die bisweilen eine beträchtliche Grösse erreichen. Man sammelt die Krystalle auf einem Filter; das Filtrat wird auf Amidosäure verarbeitet. Zur Reinigung des rohen Hydrocarbostyrols krystallisirt man dasselbe einige Male aus kochendem Alkohol um und erhält dann weisse Prismen, die unregelmässig aneinander gereiht sind.

Das Hydrocarbostyrol hat der Analyse nach die Zusammensetzung C_9H_9NO. Es ist ein sehr beständiger Körper, der bei 160° schmilzt und in höherer Temperatur unzersetzt destillirt; in seinem chemischen Verhalten steht derselbe den Amiden nahe. Das Hydrocarbostyrol löst sich leicht in concentrirter warmer Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure nnd scheint damit Verbindungen einzugehen, die indessen schon in der Kälte durch Wasserzusatz in Hydrocarbostyrol und freie

Säure zerfallen. Kali und Natronlauge lösen die Verbindung nur schwierig beim Kochen; in Wasser ist dieselbe so gut wie unlöslich; Alkohol und Aether sind bessere Lösungsmittel für die Substanz.

Wir betrachten das Hydrocarbostyrol als eine amidartige Verbindung und denken uns dieselbe in derselben Weise aus der Amidophenylpropionsäure entstanden, in welcher Benzamid aus dem benzoësauren Ammoniak gebildet wird.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5.COOH \\ NH_2\ H \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} C_6H_5.CO \\ NH_2 \end{matrix} + OH_2$$

(benzoesaures Ammoniak) (Benzamid)

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} C_2H_4.COOH \\ -NH\ H \end{matrix}\right. = C_6H_4\left\{\begin{matrix} C_2H_4.CO \\ -NH \end{matrix}\right> + OH_2$$

(amidophenylpropionsaures Ammoniak) (Hydrocarboxyl)

Die durch die Formeln hervortretenden Beziehungen der letzteren Verbindung zu der gleich zu beschreibenden Amidohydrozimmtsäure konnten durch das Experiment nicht verwirklicht werden. Wir haben unter verschiedenen Bedingungen versucht das Hydrocarbostyrol in die Amidosäure überzuführen, oder aber die Amidosäure durch Abspaltung von H_2O in ihr eigenes Amid zu verwandeln, ohne dass uns diese Versuche zu einem Resultat geführt hätten. Bei der Reduction der Nitrophenylpropionsäure mit Zinn und Salzsäure tritt trotzdem dieser neue Körper unter vielfach veränderten Bedingungen als constantes Product auf.

3. *Amidophenylpropionsäure* $C_6H_4\left\{\begin{matrix} NH_2 \\ C_2H_5O_2 \end{matrix}\right.$. Zur Darstellung dieser Säure wird die von der Behandlung mit Zinn und Salzsäure herrührende Flüssigkeit, aus der man das Hydrocarbostyrol durch Filtriren abgeschieden hat, zur Verjagung der freien Salzsäure auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und aus der verdünnten wässerigen Lösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt; diese Operation muss zur vollständigen Entfernung des Zinns 1—2 Mal wiederholt werden. Man dampft zuletzt im Schwefelwasserstoffstrome stark ein und lässt erkalten, wobei prachtvolle, aus quadratischen Prismen bestehende Krystallgruppen der salzsauren Amidophenylpropionsäure sich bilden.

Der Schmelzpunct der Amidophenylpropionsäure liegt bei 131°; bei weiterem Erhitzen zersetzt sich die Substanz unter Bräunung.

Die Amidophenylpropionsäure ist eine schwache Säure, die aber kohlensaure Salze zersetzt; die Verbindungen, welche dieselben mit Basen eingeht, sind übrigens sehr unbeständig, indem sie sich an der Luft leicht oxydiren. Da sie ausserdem schlecht krystallisiren, wurde ihnen keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Von Verbindungen mit Säuren, die im Gegentheil grosse Krystallisationsfähigkeit besitzen, haben wir die folgenden dargestellt.

Die *salzsaure Amidophenylpropionsäure* $\left[C_6H_4\begin{cases}NH_2\\C_3H_5O_2\end{cases}+HCl\right]$. Aus grossen 4 seitigen Prismen bestehende Krystallgruppen. Aus saurer Lösung wurden einmal auch dünne quadratische Platten beobachtet. In Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die *schwefelsaure Amidophenylpropionsäure* $\left[2\left(C_6H_4\begin{cases}NH_2\\C_3H_5O_2\end{cases}\right)+SO_4H_2\right]$. Aus dem salzsauren Salz durch Abdampfen mit Schwefelsäure gewonnen; scheidet sich aus concentrirter wässeriger Lösung in grossen Krystallwarzen aus; aus der Lösung in warmen Alkohol fällt Aether schöne seidenglänzende Nadeln.

Die *salpetersaure Amidophenylpropionsäure* scheidet sich beim Erkalten einer Lösung der Amidosäure in warmer verdünnter Salpetersäure in schönen Krystallen aus. Die Lösung des Salzes färbt sich an der Luft roth.

Um die Amidophenylpropionsäure in die entsprechende Oxysäure überzuführen, schien es uns im Anfange überflüssig die Diazoverbindung zu isoliren; wir gedachten diese Reaction durch Einleiten von salpetriger Säure in eine verdünnte kochende Lösung der Amidosäure zu verwirklichen. Bei öfters wiederholten Versuchen haben wir leider beträchtliche Quantitäten dieser kostbaren Substanz verloren, ohne eine Spur einer krystallisirbaren Säure zu gewinnen. Nach Isolirung der Diazoverbindung gelang auch deren Umwandlung in die Oxysäure ohne Schwierigkeit.

4. *Chlorid der Diazophenylpropionsäure.* Durch eine Auflösung von *trockner*, reiner salzsaurer Amidophenylpropionsäure in absolutem Alkohol leitet man unter Abkühlung salpetrige Säure bis zur Sättigung. Dieselbe nimmt dadurch eine braunrothe Farbe an und setzt bei längerem Stehen in niedriger Temperatur schöne 4 seitige Nadeln ab. Man sammelt dieselben nach dem Abgiessen des Alkohols auf einem Blatte Fliesspapier und bringt sie rasch unter eine Glocke mit Schwefelsäure, da sie sehr zerfliesslich sind. Diese Krystalle sind chlorhaltig, verpuffen beim Erhitzen und ihre wässerige Lösung giebt beim Erwärmen grosse Mengen von Stickgas ab; wir glauben daher diese Krystalle als das Chlorid der Diazophenylpropionsäure $C_6H_4\begin{cases}N=NCl\\C_3H_5O_2\end{cases}$ betrachten zu dürfen.

Zur Ueberführung der salzsauren Diazophenylpropionsäure in die entsprechende Oxysäure wurde eine sehr verdünnte wässerige Lösung allmälig zum Kochen erhitzt, wobei viel Stickstoff entwich, und dann eingedampft. Die etwas braun gewordene Lösung wurde zur Entfärbung mit Thierkohle behandelt, filtrirt und das Filtrat mit Bleicarbonat gesättigt. Nach dem Ausfällen des Bleis in verdünnter warmer Lösung mit Schwefelwasserstoff wurde eine nur noch schwach gefärbte Flüssigkeit erhalten, die beim Eindampfen

5. die *Oxyphenylpropionsäure* $C_6H_4\begin{cases}OH\\C_3H_5O_2\end{cases}$ in gelblichen Krystallkrusten absetzte. Diese Säure konnte durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser, in welchem sie sehr löslich ist, gereinigt werden; sie wurde so in kleinen glatten Prismen ohne deutliche Endflächen erhalten. Dieselben schmelzen bei 125° und scheinen beim stärkeren Erhitzen unzersetzt (ohne Anhydritbildung) zu destilliren.

Die Oxyphenylpropionsäure ist leicht löslich in heissem Wasser, sowie in Alkohol und in Aether.

Eine Lösung dieser Verbindung in Ammoniak giebt beim Verdunsten strahlige Krystalle eines *Ammoniumsalzes.*

Das *Baryumsalz* $\left(C_6H_4\begin{cases}OH\\C_3H_4O\end{cases}\right)_2Ba$ wurde durch Neutralisiren der wässerigen Lösung der Säure mit Barytwasser gewonnen; beim Abdampfen hinterbleibt es in Form einer krystallinischen, aus warzenförmigen Gebilden bestehenden Masse.

Das *Silbersalz* fällt in Form eines weissen amorphen Niederschlags. Bei grosser Verdünnung der Lösungen und in der Wärme werden sehr kleine glatte Nadeln erhalten.

Nach den oben gemachten Folgerungen schien die Identität der Para-Oxyphenylpropionsäure mit der Hydroparacumarsäure sehr wahrscheinlich. Das hier kurz beschriebene Verhalten unserer synthetisch gewonnenen Verbindung stimmt mit den Angaben von Hlasiwetz und Malin über die Hydroparacumarsäure vollständig überein und obige Vermuthung wird dadurch zur Gewissheit erhoben.

Bei Vergleichung der von Hlasiwetz über die Hydroparacumarsäure gemachten Angaben mit unserer Säure, gelang es uns einige sehr characteristische Reactionen für dieselbe aufzufinden.

Giebt man zu einer kalt gesättigten Lösung der Säure einen Tropfen *Eisenchlorid,* so entsteht eine deutliche blaue Färbung, die Flüssigkeit trübt sich dann milchig und setzt einen harzartigen Körper ab, während die abfiltrirte Flüssigkeit noch die blaue Färbung zeigt.

Nach Hlasiwetz soll die Hydroparacumarsäure von Eisenchlorid nicht merklich verändert werden.

Wird ferner eine kalt gesättigte Lösung unserer Säure mit einigen Tropfen *concentrirter Salpetersäure* versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit unter schwacher Erwärmung roth, trübt sich dann, um nach einigen Stunden schöne lange Nadeln einer Nitroverbindung zu bilden, die sich in Ammoniak zu einer tief roth gefärbten Flüssigkeit auflöst.

Mit *Bromwasser* gab die Säure eine milchige Trübung; alkalische Kupferlösung wird von derselben beim Kochen reducirt.

6. *Parabromphenylpropionsäure* $C_6H_4\begin{cases}Br\\C_3H_5O_2\end{cases}$. Der Eine von uns hatte früher (d. Zeitschr. N. F. 2, 696) durch Einwirkung von Brom auf Hydrozimmtsäure eine Säure dieser Zusammensetzung erhalten. Um die Beziehungen zu ermitteln, in welcher diese Verbindung zu den im Vorhergehenden beschriebenen Substitutionsproducten der

Phenylpropionsäure steht, haben wir diese Säure oxydirt und dabei gefunden, dass sie vollständig in Parabrombenzoësäure übergeht. Die früher beschriebene Bromphenylpropionsäure kann demnach als Bromid der Para-Oxyphenylpropionsäure betrachtet werden.

Die Vermuthung, dass sich dieselbe gebromte Säure durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf die oben beschriebene Diazoverbindung bilden würde, hat sich, wie kaum anders zu erwarten war, vollkommen bestätigt. Beim Erwärmen einer concentrirten wässerigen Lösung der salzsauren Diazoverbindung mit rauchender Bromwasserstoffsäure erstarrte unter Stickstoffentwicklung die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisiren alle Eigenschaften der früher beschriebenen Bromphenylpropionsäure hatte.

Bonn, im Februar 1869.

Ueber die Einwirkung von Brom- und Chlorwasserstoff auf Nitrobenzol.

Von Heinr. Baumhauer.

(Sitzung der chem. Section der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- u. Heilkunde zu Bonn vom 13. März 1869.)

Jodwasserstoff reducirt bekanntlich Nitrobenzol bei etwa 104° zu Anilin. Auf Veranlassung des Herrn Dr. Glaser und in der Erwartung ein Mittelglied zwischen Nitrobenzol und Anilin zu erhalten — etwa einen Nitrosokörper — liess ich rauchende Bromwasserstoffsäure in der Wärme auf Nitrobenzol einwirken. Es zeigte sich indess, dass auch Bromwasserstoff Nitrobenzol vollständig reducirt, indem sich gebromte Aniline bildeten. Die Art des Verfahrens war folgende:

Frisch dargestellte, vollkommen gesättigte wässerige Bromwasserstoffsäure wurde mit Nitrobenzol im Volumverhältniss von etwa $2^1/_2:1$ in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, wodurch schon bei 185—190° im Verlauf von ungefähr 20 Minuten vollständige Zersetzung eintrat. Nach dem Oeffnen der Röhren, wobei etwas Kohlensäure entwich, wurde der feste Inhalt mit heissen Wasser behandelt, wodurch man eine rothbraune Lösung neben einem stark gefärbten unlöslichen Rückstande erhielt.

Die wässerige Lösung lieferte, zur Trockne eingedampft, wobei Bromwasserstoff entwich, und mit heissem Wasser aufgenommen, *Dibromanilin*, welches als bromwasserstoffsaures Salz in Lösung war. Der in Wasser unlösliche Rückstand erwies sich nach dem Reinigen als *Tribromanilin*.

Dieses Resultat zeigt, dass Bromwasserstoff zunächst wie Jodwasserstoff reducirend auf Nitrobenzol einwirkt, wenn auch erst bei höherer Temperatur.

$$C_6H_5.NO_2 + 6HJ = C_6H_5.NH_2 + 3J_2 + 2H_2O;$$
$$C_6H_5.NO_2 + 6HBr = C_6H_5.NH_2 + 3Br_2 + 2H_2O.$$

Eine Verschiedenheit der Producte tritt nur deshalb ein, weil Jod auf Anilinsalze nicht substituirend einwirkt, während dies bei Brom der Fall ist.

Wenn die Reaction ganz glatt verliefe und alles Brom verbraucht würde (was nicht der Fall ist), so würde nur *Tribromanilin* gebildet werden, nach der Gleichung:

$$C_6H_5.NO_2 + 6HBr = C_6H_2Br_3.NH_2 + 3HBr + 2H_2O.$$

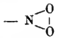
Es schien nun von Interesse, auch die Einwirkung von *Salzsäure* auf Nitrobenzol zu studiren. Zu diesem Zwecke wurde vollkommen gesättigte wässerige Säure mit Nitrobenzol im Volumverhältnisse von 3 : 1 im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit auf 200—230° erhitzt. Es hatten sich danach eine ziemliche Menge farbloser kleiner Octaëder und Würfel gebildet. Die Untersuchung dieser Reaction werde ich demnächst fortsetzen.

Ueber einige Zersetzungen der bromsalpetrigen Säure.

Von L. de Koninck.

(Sitzung der chem. Section der niederrh. Gesellsch. für Natur- u. Heilkunde. 13. März 1869.)

In den *Nitroderivaten* organischer Verbindungen nimmt man die Existenz einer einwerthigen Atomengruppe an, deren Constitution aus folgender Formel ersichtlich ist:



Es existirt ferner eine Anzahl von Verbindungen, die unvollständig studirt sind, und in welchen man das Radical

$$— N = O$$

annimmt. In der Hoffnung Substitutionsproducte dieses Redicals — *Nitrosokörper* — zu erhalten, habe ich, auf Veranlassung des Herrn Dr. Glaser, bromsalpetrige Säure ($BrN = O$) auf eine Anzahl organischer Verbindungen einwirken lassen. Ich konnte bis jetzt eine Reaction im gewünschten Sinne nicht erzielen, dagegen habe ich einige andere Zersetzungen der bromsalpetrigen Säure beobachtet, welche bestätigen, dass man diese Verbindungen als Bromid der salpetrigen Säure anzusehen hat.

Die bromsalpetrige Säure wurde nach den Angaben von Landolt (Ann. Ch. Pharm. 116, 177) durch Sättigen von Brom mit Stickoxydgas bei circa —10° dargestellt. Giebt man von einer erkälteten weingeistigen Lösung dieser Verbindung so lange zu einer weingeistigen Anilinlösung, bis Wasser bald erstarrende Oeltropfen fällt, so erhält

man neben bromwasserstoffsaurem Anilin *Diazoamidobenzol*, welches nach dem Umkrystallisiren aus Benzol die Krystallform und den Schmelzpunct dieser Verbindung zeigte. Dasselbe konnte ferner leicht in das isomere *Diazoamidobenzol* und das gut krystallisirende, characteristische salzsaure Salz dieser Base übergeführt werden.

Bei Einwirkung der bromsalpetrigen Säure auf *salpetersaures Anilin* entsteht bei Beobachtung der Vorsichtsmassregeln, die für salpetrige Säure gelten, die entsprechende *Diazoverbindung*. Dieselbe wurde in das schwefelsaure Salz übergeführt, welches durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether in krystallinischem Zustande erhalten werden konnte und alle Eigenschaften des *schwefelsauren Diazobenzols* zeigte.

Die bromsalpetrige Säure verhält sich demnach gegen Anilin genau wie Salpetrigsäureanhydrid und die beiden beobachteten Reactionen können durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden.

$$C_6H_5.NH_2,NO_3H + NOBr = C_6H_5N = NBr + H_2O + NO_3H$$

(salpetersaures Anilin) (Diazobenzolbromid)

$$2(C_6H_5.NH_2) + NOBr = C_6H_5N \quad N.NH.C_6H_5 + H_2O + HBr$$

(Anilin) Diazoamidobenzol

Mit Kalilauge giebt das Salpetrigsäurebromid Bromkalium und salpetrigsaures Kali; mit Quecksilberoxyd entsteht bei gewöhnlicher Temperatur Quecksilberbromid und Salpetrigsäureanhydrid:

$$2NOBr + HgO = \left.\begin{matrix}NO\\NO\end{matrix}\right\}O + HgBr_2$$

Ich werde meine Untersuchungen über die Einwirkung des Salpetrigsäurebromids auf organische Substanzen weiter fortsetzen und hoffe durch directe Addition dieser Verbindung zu wasserstoffärmeren Körpern Nitrosoderivate zu erhalten.

Ueber eine neue Darstellungsweise des Cymols aus Campher und ein Hydroxylderivat des Cymols.

Von Dr. R. Pott.

(Sitzung der chem Section der niederrh. Gesellschaft für Na ur- u. Heilkunde. 13. März 1869.)

In der Absicht den Sauerstoff des Camphers ($C_{10}H_{16}O$) durch Schwefel zu ersetzen, liess ich Schwefelphosphor (P_2S_5) auf denselben einwirken. Die Reaction verlief indessen nicht im gewünschten Sinne; der Schwefelphosphor wirkt als Anhydrid und durch Wasserentziehung entsteht aus dem Campher als flüchtiges Hauptproduct *Cymol*, neben geringen Mengen einer nicht flüchtigen harzartigen Masse. Da das Cymol ohne sonstige Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe auftritt, so

kann es leicht rein erhalten werden und die vorliegende Methode ist daher für dessen Darstellung sehr empfehlenswerth.

$$5C_{10}H_{16}O + P_2S_5 = C_{10}H_{14} + P_2O_5 + 5H_2S.$$

Darstellung des Cymols. Als die besten Verhältnisse für Darstellung des Cymols fand ich 5 Molecüle Campher auf 1 Molecül P_2S_5 anzuwenden. Man pulvert den Schwefelphosphor und mengt ihn in einer geräumigen Retorte mit dem gröblich zerkleinerten Campher. Beim gelinden Erwärmen beginnt die Reaction, die Masse schmilzt zu einer braunen Flüssigkeit, aus welcher beim stärkern Erhitzen unter Schwefelwasserstoffentwicklung grosse Mengen des Kohlenwasserstoffs abdestilliren.

Zur Reinigung schüttelt man das Destillat mit concentrirter Kalilange, wäscht mit Wasser und trocknet mit Chlorcalcium. Nach dem Rectificiren zuletzt über Natrium siedet beinahe die ganze Menge zwischen 175—178°. Der Siedepunct stimmt sonach mit den Augaben von Fittig überein. Der Analyse nach ist das Product nach der Formel $C_{10}H_{14}$ zusammengesetzt.

Die Identität des mit Schwefelphosphor erhaltenen Cymols mit dem früher aus Campher dargestellten Kohlenwasserstoffe (dem Methyl-Propylbenzol) wurde ferner durch die Eigenschaften des aus meinem Product gewonnenen cymolschwefelsauren Baryts bestätigt. Der zwischen 175—176° siedende Kohlenwasserstoff wurde im gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure gelöst, die mit Wasser vermischte Lösung mit Baryumcarbonat neutralisirt, vom Baryumsulfat abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten der concentrirten Lösung wurden schöne, glänzende rhombische Blättchen erhalten, die nach der Formel $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$ zusammengesetzt waren.

Ueberführung des Cymols in ein Hydroxylderivat. Nach der von Kekulé, Wurtz und Dusart aufgefundenen Reaction gehen die Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe beim Schmelzen mit Kali in die entsprechenden Hydroxylverbindungen über. Ich konnte diese schöne Reaction auch für die Cymolsulfosäure bewahrheiten, indem dieselbe mit überschüssigem Kali geschmolzen, neben schwefligsaurem Kali eine Verbindung von der Zusammensetzung des Thymols giebt, die sich aber von dem bekannten Thymol wesentlich unterscheidet. Ich schlage für das neue Phenol den Namen *β-Thymol* vor, während das ältere als α-Thymol bezeichnet werden könnte.

1 Theil cymolsulfosauren Kaliums wurde mit zwei Theilen Aetzkali einige Zeit im Schmelzen gehalten; nach beendigter Reaction löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und destillirt das braune ausgeschiedene Oel im Wasserdampf ab; dasselbe wird dann vom Wasser abgehoben und für sich destillirt. Die ganze Menge ging hierbei bei 230° über und bildete ein gelbliches dickflüssiges Oel, das die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$ hatte.

Dieses β-Thymol konnte weder durch eine Kältemischung, noch durch Krystalle von α-Thymol zum Erstarren gebracht werden. Es

unterscheidet sich von dieser isomeren Verbindung übrigens auch durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure; α-Thymol löst sich in concentrirter Schwefelsäure bei 40—50° leicht und vollständig auf und die Auflösung wird auch beim Verdünnen mit Wasser nicht getrübt, da eine in Wasser leicht lösliche Sulfosäure entstanden ist. Das β-Thymol ist in concentrirter Schwefelsäure leicht löslich; aber selbst nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° ist nur ein geringer Theil der Verbindung in eine Sulfosäure übergegangen; beim Vermischen mit Wasser scheidet sich der bei Weitem grössere Theil des Oels wieder unverändert ab. Die wässerige Lösung gab nach dem Neutralisiren mit Baryumcarbonat ein in schönen Nadeln krystallisirendes Barytsalz; dasselbe enthielt kein Krystallwasser, und zersetzte sich schon bei 100° unter Bräunung. Es enthält 23,22 Proc. Ba, während die Formel $(C_{10}H_{13}SO_4)_2Ba$ 23,02 Proc. Ba verlangt. Das β-Thymol löst sich leicht in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt.

Ich beabsichtige das Studium dieser Verbindungen weiter fortzusetzen.

Ueber den Hydroxylharnstoff.

Von Dr. W. F. C. Dresler und Dr. R. Stein.

Der Hydroxylharnstoff $N_2CH_4O_2$ entsteht durch die Umsetzung des cyansauren Hydroxylamins, welches sich durch doppelte Zersetzung von Kaliumcyanat mit einem Hydroxylaminsalz bildet. Am besten wendet man das in absolutem Alkohol leicht lösliche salpetersaure Hydroxylamin an, ohne dass es indessen nöthig wäre, dieses äusserst schwierig krystallisirende Salz krystallisirt darzustellen; man zersetzt statt dessen die dem anzuwendenden Kaliumcyanat äquivalente Menge von Hydroxylaminsulfat mit Baryumnitrat und dampft die Lösung des Hydroxylaminnitrats auf dem Wasserbad bei sehr gelinder Temperatur bis zur Syrupsconsistenz ein, indem man darauf achtet, dass keine, Zersetzung des Salzes anzeigende Gasentwicklung stattfindet. — Zur Darstellung des Hydroxylharnstoffs erwies sich nach verschiedenen Versuchen folgendes Verfahren als am vortheilhaftesten: Man löst das syrupförmige Hydroxylaminnitrat in der 2—3fachen Menge völlig absoluten Alkohols, kühlt diese Lösung auf —10—15° ab, und setzt dann die Lösung des (nach der Methode von Würtz bereiteten) Kaliumcyanats in möglichst wenig kaltem Wasser portionenweise zu. Sobald dadurch die Temperatur des Gemisches auf + 5 bis + 10° steigt, hält man mit dem Zusetzen der Kaliumcyanatlösung inne, und setzt dasselbe erst fort, nachdem das Gemisch wieder auf etwa —10° abgekühlt ist. So gelingt es, die Lösungen des Hydroxylaminsalzes und des Kaliumcyanats zu mischen, ohne dass eine erhebliche Gasentwicklung oder Ammoniakbildung eintritt. Eine Probe der

vom ausgeschiedenen Salpeter möglichst schnell abfiltrirten alkoholischen Lösung wird mit absolutem Aether vermischt; scheidet sich dadurch eine wässerige Schicht ab, so ist vor dem Zusatz von Aether zu der Hauptmenge der alkoholischen Lösung zu letzterer noch mehr absoluter Alkohol zuzuseten, und zwar soviel, dass durch Aether nur mehr ein krystallinischer Niederschlag (wesentlich Salpeter) entsteht. Dann erst wird die Hauptmenge des Aethers, etwa das $1\frac{1}{2}$fache Volum der alkoholischen Lösung zugesetzt, die nochmals filtrirte Lösung auf dem Wasserbad vorsichtig auf ein kleines Volum gebracht und der beim Erkalten sich ausscheidende Hydroxylharnstoff durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt.

Das Abfiltriren der alkoholischen Lösung vom ausgeschiedenen Salpeter und das Zusetzen von Aether muss so rasch als möglich geschehen; in einem Fall, in welchem das letztere versäumt wurde, zeigte die aus der Kältemischung scheinbar unzersetzt herausgenommene alkoholische Lösung, nachdem sie eine Sommernacht hindurch gestanden hatte, einen sehr starken Ammoniakgeruch; der beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure erhaltene Rückstand bestand fast nur aus gewöhnlichem Harnstoff, vermischt mit kleinen Mengen eines Kaliumsalzes, welches in 90 gräd. Alkohol sehr schwer löslich war, daher durch Auskochen mit möglichst geringen Mengen des letzteren von Harnstoff getrennt werden konnte. Weitere kleine Mengen des nämlichen Kaliumsalzes konnten durch kochenden Weingeist dem durch Umsetzung des Hydroxylaminnitrats und Kaliumcyanats entstandenen Salpeter entzogen werden; von mitgelöstem Salpeter wurden sie durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist und durch Auflösen in Wasser und Fällen dieser Lösung durch absoluten Alkohol befreit. Die Analyse des nur in kleiner Menge erhaltenen Salzes stimmte hinreichend überein mit der Formel $N_6C_4H_9O_6K$, welche unten nochmals erwähnt werden soll.

Der *Hydroxylharnstoff* ist sehr leicht löslich in Wasser, krystallisirt beim Erkalten kochender alkoholischer Lösungen in Nadeln oder rosettartigen Krystallaggregaten, löst sich weniger leicht in kaltem absolutem Alkohol; Zusatz von Aether zu der letzteren Lösung fällt ihn in mikroskopischen rhombischen Blättchen, deren spitze Winkel theilweise abgestumpft sind. Seine Lösungen sind indifferent gegen Lakmuspapier. Er schmilzt bei 128 bis 130°; im Schmelzen erhalten, zersetzt er sich unter Gasentwicklung, welche allmälig sehr stürmisch wird. Es sublimirt viel kohlensaures Ammoniak, der nach Beendigung der Gasentwicklung bleibende Rückstand besteht hauptsächlich aus gewöhnlichem Harnstoff, der bei weiterem Erhitzen natürlich seine bekannten Zersetzungsproducte liefert. Es ist demnach am wahrscheinlichsten, dass der Hydroxylharnstoff bei etwa 130° in Cyansäure und Hydroxylamin zerfällt, von welchen letzteres sich gleichzeitig zersetzt, wesentlich in Ammoniak, Stickstoff und Wasser; das Zusammentreffen der verschiedenen Zersetzungsproducte des Hydroxylharnstoffs erklärt hinreichend die Entstehung des gewöhnlichen Harnstoffs. — Kochende

Kalilauge zerlegt den Hydroxylharnstoff unter Ammoniakbildung, rothe rauchende Salpetersäure unter reichlicher Gasentwicklung. — Eine mit Silbernitrat versetzte Lösung des Hydroxylharnstoffs trübt sich nach kurzer Zeit durch ausgeschiedenes Silber, beim Erwärmen entsteht ein Silberspiegel; Ammoniakzusatz bewirkt ebenfalls sofortige Reduction. — Erwärmte Lösungen des Hydroxylharnstoffs reduciren Quecksilberoxyd zu Metall, Chromsäure zu Chromoxyd, Kupferoxyd bei Zusatz von Kalilauge zu Kupferoxydul. Kocht man die Lösung mit überschüssigem Kupferoxyd, ohne Zusatz von Kalilauge, so scheidet die heiss filtrirte hellgrüne Lösung beim Erkalten einen hellgrünen Niederschlag ab. — Eisenchlorid färbt die Lösung des Hydroxylharnstoffs intensiv blauviolett, in wässeriger Lösung verschwindet die Färbung bald beim Stehen, noch rascher durch Kochen; in alkoholischer Lösung ist sie bleibend und bei Ueberschuss von Eisenchlorid fast schwarz, in sehr verdünnter Lösung dunkelgrün. Zusatz von Salz- oder Salpetersäure zerstört sofort alle Färbungen.

Die bisherigen Versuche, Salze des Hydroxylharnstoffs zu erhalten, lieferten nicht das gewünschte Resultat. Lösungen desselben in Salpetersäure, wie in Salzsäure erlitten beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure Zersetzung. Die salpetersaure Lösung hinterliess wesentlich nur salpetersaures Ammoniak, die salzsaure Lösung ein nach dem Umkrystallisiren chlorfreies Product, welches mit Eisenchlorid nicht mehr die characteristische blauviolette Färbung gab, einstweilen aber noch nicht näher untersucht wurde.

Die ersten Versuche zur Darstellung des Hydroxylharnstoffs folgten mehr dem einfacheren, zur Darstellung des gewöhnlichen Harnstoffs üblichen Verfahren, ohne Beobachtung der oben beschriebenen Vorsichtsmassregeln. Bei denselben wurde entweder nur sehr wenig Hydroxylharnstoff erhalten, oder aber derselbe konnte gar nicht isolirt wertden. Anstatt desselben traten dann andere Körper auf, oft vorzugsweise gewöhnlicher Harnstoff, daneben andere Producte, meist in zur Untersuchung nicht ausreichender Quantität. Einer dieser Körper, der seine Entstehung, sei es direct, sei es indirect, der Einwirkung von Cyansäure auf Hydroxylamin verdankt, konnte indess näher untersucht werden. Er hat die Zusammensetzung $N_3C_2H_5O_3$ und wurde in folgender Weise erhalten: Mässig concentrirte wässerige Lösungen von Hydroxylaminsulfat und Kaliumcyanat wurden mit einander vermischt, das gebildete Kaliumsulfat durch absoluten Alkohol ausgefällt, die alkoholische Lösung auf dem Wasserbad vorsichtig eingeengt und dann mit Aether versetzt. Der Aetherzusatz schied eine wässerige, Harnstoff und nicht näher bestimmbare Producte enthaltende Schicht ab. Die ätherische Lösung wurde theilweise abdestillirt, dann über Schwefelsäure verdunstet; mit zunehmender Concentration entwickelte dieselbe Gase und Ammoniak, scheint also eine Zersetzung erlitten zu haben, welche vielleicht erst die Bildung der schliesslich

bleibenden grünlich gefärbten Krystallmasse veranlasste. Die Krystalle wurden durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem 80gräd. Alkohol farblos und der Formel $N_3C_2H_5O_3$ entsprechend zusammengesetzt erhalten.

Seiner Formel nach setzt der Körper $N_3C_2H_5O_3$ sich zusammen aus 2 Mol. Cyansäure und 1 Mol. Hydroxylamin, sei es nun, dass diese sich direct mit einander vereinigen oder dass 2 Mol. Hydroxylharnstoff sich unter Abscheidung von 1 Mol. Hydroxylamin mit einander verbinden:

$$2CNOH + NH_3O = N_3C_2H_5O_3 \quad \text{oder:}$$
$$2N_2CH_4O_2 - NH_3O = N_3C_2H_5O_3.$$

Seiner empirischen Formel nach ist der Körper $N_3C_2H_5O_3$ *Hydroxylbiuret*; seine Reactionen stellen ihn neben andere Hydroxylaminderivate.

Er löst sich in Wasser und wasserhaltigem Alkohol, besonders leicht beim Erwärmen, in absolutem Alkohol dagegen selbst beim Kochen nur wenig. Zusatz von Aether scheidet ihn aus alkoholischer Lösung in mikroskopischen, vierseitigen, anscheinend schief rhombischen Prismen aus. Die Lösungen sind indifferent gegen Lakmuspapier. Er schmilzt bei 134°, zersetzt sich dann plötzlich unter ähnlichen Erscheinungen wie der Hydroxylharnstoff. — Kaliumhydrat und rothe rauchende Salpetersäure wirken ähnlich wie auf Hydroxylharnstoff. — Silbernitrat fällt die kalte Lösung nicht sofort; nach längerem Stehen oder beim Erwärmen scheidet sich ein weisser flockiger Niederschlag ab, der sich im Licht bald dunkel färbt. Der Niederschlag löst sich in Ammoniak, die ammoniakalische Lösung wird in der Kälte allmälig, beim Erhitzen sofort reducirt unter Bildung eines Metallspiegels. — Erhitzt man eine Lösung des Körpers $N_3C_2H_5O_3$ mit nicht überschüssigem Kupferoxyd, so verbindet er sich damit zu hellgrünen mikroskopischen haarförmigen Nadeln. — Kalische Kupferlösungen und Quecksilberoxyd werden beim Erwärmen reducirt. — Eisenchlorid giebt keine characteristische Färbung.

Als eine Lösung des Körpers $N_3C_2H_5O_3$ in verdünnter Salzsäure über Schwefelsäure verdunstet wurde, blieb ein Gemisch von Hydroxylharnstoff und Chlorammonium. Offenbar hatte also die Einwirkung der Salzsäure 1 Mol. Cyansäure aus 1 Mol. $N_3C_2H_5O_3$ eliminirt:

$$N_3C_2H_5O_3 - CNHO = \underset{\text{Hydroxylharnstoff}}{N_2CH_4O_2}$$

Der entstandene Hydroxylharnstoff wurde analysirt, zeigte auch die characteristische Reaction mit Eisenchlorid. Wird derselbe auch bei weiterer Einwirkung von Salzsäure zersetzt, so ist es doch verständlich, dass die Einwirkung der Säure nicht bis zur völligen Zersetzung fortzuschreiten brauchte.

Oben ist ein zufällig als Nebenproduct erhaltenes Kaliumsalz erwähnt worden, dessen Analyse zu der Formel $N_6C_4H_9O_6K$ führte. Diese Formel, die indess noch einer Bestätigung bedarf, stellt dieses Kaliumsalz in nahe Beziehung zu dem Körper $N_3C_2H_5O_3$; das Kaliumsalz leitet sich von 2 Mol. desselben ab, indem darin 1 At. Wasserstoff durch Kalium vertreten ist. Die Vertretbarkeit von Wasserstoff durch Metall in den amidartigen Derivaten des Hydroxylamins ist früher schon beobachtet worden (vgl. d. Z. N. F. 3, 129); der Hydroxylharnstoff, wie der Körper $N_3C_2H_5O_3$ sind amidartige Derivate des Hydroxylamins, welche das Radical CO enthalten. — Das erwähnte Kaliumsalz krystallisirt in Nadeln, die in Alkohol schwer löslich sind und sich beim Erhitzen unter stürmischer Gasentwicklung zersetzen. Seine Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv kirschroth gefärbt; die Färbung erhält sich auch in wässeriger Lösung lange, verschwindet aber durch Mineralsäuren.

Heidelberg, im März 1869.
W. Lossen's Laboratorium.

Ueber die Verbindungen von Phosphorsäure und Harnstoff.

Von M. Schmeltzer und K. Birnbaum.

Lehmann beschrieb vor einiger Zeit (Buchner's Repert. 15, 224) eine Verbindung von Phosphorsäure mit Harnstoff, welche er aus Schweineharn erhielt, nachdem die Thiere mit reiner Kleie gefüttert waren. Die Krystalle gehören nach den Messungen von v. Kobell dem rhombischen Systeme an und enthalten ein Molecül Harnstoff auf ein Molecül gewöhnliches Phosphorsäurehydrat. Lehmann giebt der Verbindung die Formel $\left.\begin{matrix}Ur\\HO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5 + aq.$, er nimmt also an, dass ein Molecül Harnstoff für ein Atom Wasser (HO) eingetreten sei und dass ein Atom Wasser als Krystallwasser anzusehen sei. Diese Ansicht scheint uns ganz unstatthaft. Wenn wirklich Harnstoff neutralisirend auf Phosphorsäure einwirkt, so kann er nur als ein- oder zweiwerthiges Ammoniak wirken, nie als Ammoniumoxyd; als Ammoniak kann sich der Harnstoff dann nur an das Hydrat der Phosphorsäure anlagern und wenn wir es mit einer Verbindung der gewöhnlichen dreibasischen Phosphorsäure zu thun haben, so kann kein Krystallwasser vorhanden sein. Man hat darüber gestritten, ob Harnstoff überhaupt neutralisirend, wie Ammoniak, wirken könne, es schien uns deshalb nicht ohne Interesse, diese Verbindung näher zu studiren. Wir versuchten zunächst, die Combination aus Phosphorsäurehydrat und Harnstoff zu gewinnen.

Löst man Harnstoff in einer concentrirten Lösung von gewöhnlichem Phosphorsäurehydrat auf und dampft ohne Erwärmung im Vacuum über Schwefelsäure ab, so bekommt man eine syrupdicke übersättigte Lösung, welche wochenlang stehen kann ohne zu krystallisiren. Zuweilen erstarrt die Flüssigkeit durch eine Erschütterung zu einer festen Masse, wirft man aber einen Krystall von phosphorsaurem Harnstoff in dieselbe, so beginnt die Verbindung plötzlich zu krystallisiren, die Masse erwärmt sich bedeutend, entwickelt lebhaft Kohlensäure und bald ist die ganze Flüssigkeit in einen Brei von Krystallen verwandelt. Diese krystallinische Masse wurde aus Wasser umkrystallisirt und wir beobachteten, dass hierbei ein Eindampfen auf dem Wasserbade nicht schädlich ist, nur bei sehr starker Concentration ist eine ganz unbedeutende Kohlensäureentwicklung zu bemerken. So bekamen wir zweierlei Krystalle, zuerst grosse rhombische Formen, nachher quadratische Prismen. Diese letzten hatten die Zusammensetzung $NH_4.H_2PO_4$. Bei der ersten plötzlichen Krystallisation war offenbar die Temperatur so hoch geworden, dass ein Theil des Harnstoffs unter Wasseraufnahme in Kohlensäure und Ammoniak sich spaltete und während die erste entwich, bildete letzteres mit der nicht mehr an Harnstoff gebundenen Phosphorsäure dieses beständigste Ammoniumphosphat. Die ersten rhombischen Krystalle, die leicht in prachtvollen ringsum gleichmässig ausgebildeten Individuen erhalten werden können, waren die Verbindung Lehmann's. Die Analyse führte zu der Formel $CH_4N_2O.H_3PO_4$ (die Formel verlangt 44,93 Proc. P_2O_5, gefunden wurden 44,931 und 44,928 — 17,79 Proc. N, gefunden wurden 18,6 und 18,3). Diese Verbindung von Phosphorsäure und Harnstoff ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, in Aether ist sie schwer löslich, wird aber aus einer Lösung durch Aether nicht abgeschieden. An trockner Luft sind die Krystalle beständig. — Ueber Schwefelsäure im Vacuum bleibt das Gewicht einer abgewogenen Menge constant. — Auf 100° oder darüber erhitzt zersetzt sich die Verbindung. Unter lebhaftem Aufschäumen treten Kohlensäure und Ammoniak aus, Metaphosphorsäure bleibt zurück. Die Gleichung $CH_4N_2O.H_3PO_4 = 2NH_3 + CO_2 + HPO_3$ verlangt 50,6 Proc. Rückstand, gefunden wurden 50,59 Proc. Dieser Rückstand war in der Kälte eine glasige amorphe Masse, die sich leicht in Wasser löste und durch ihr Verhalten gegen Silbernitrat und Chlorbarium als Metaphosphorsäure leicht zu erkennen war.

Es fragte sich nun, ob hier wirklich Phosphorsäure durch Harnstoff neutralisirt sei, es müsste dann die Verbindung sich verhalten wie ein Ammoniumphosphat. Magnesiumsulfat erzeugt in der Lösung von phosphorsaurem Harnstoff erst eine Fällung auf Zusatz von Ammoniumhydrat. Damit war nachgewiesen, dass Harnstoff sich nicht als zweiwerthiges Ammoniak an die Phosphorsäure gelagert hat, sonst hätte Magnesiumsulfat direct eine Fällung bewirken müssen. Das saure Ammoniumphosphat aber verhält sich Magnesiumsulfat gegenüber wie freie Phosphorsäure, möglicher Weise also konnten wir hier ein solches

saures Ammoniumphosphat vor uns haben, in welchem dann Harnstoff als einwerthiges Ammoniak enthalten war. Aber auch mit Silbernitrat giebt die Lösung der rhombischen Krystalle erst eine gelbe Fällung, wenn man Ammoniumhydrat zufügt. Dieses Verhalten zeigt nur die freie Phosphorsäure, es scheint also die Phosphorsäure durch Harnstoff nicht neutralisirt zu sein. Wir versuchten noch den Wasserstoff, welcher übrig bleibt, wenn ein Theil desselben durch Harnstoff in ein Ammoniummolecül übergeführt wäre, durch Metalle zu vertreten. Wir lösten auf zwei Molecüle von dem phosphorsauren Harnstoff ein Molecül Kaliumcarbonat auf und dampften die noch sauer reagirende Lösung über Schwefelsänre ein. Aus der Flüssigkeit kamen dann quadratische Krystalle, welche 52,8 Proc. P_2O_5 und keinen Harnstoff enthielten, diese Krystalle waren zusammengesetzt nach der Formel KH_2PO_4, der Harnstoff schoss nachher aus der Mutterlauge in langen Nadeln an. Ebenso verhielt sich der phosphorsaure Harnstoff gegen Natriumcarbonat. Somit ist es keinem Zweifel unterworfen, dass in der Verbindung von Phosphorsäure und Harnstoff die Phosphorsänre nicht neutralisirt ist, sie verhält sich als ob der Harnstoff gar nicht vorhanden wäre.

Um so interessanter ist es, dass die Phosphorsäure im Stande ist, noch in einem anderen Verhältnisse sich mit Harnstoff zu verbinden. Es gelang uns ein Mal beim Eindampfen von einem Gemisch von Phosphorsäurehydrat mit überschüssigem Harnstoff ohne jede Erwärmung, Krystalle zu bekommen, welche 39 Proc. P_2O_5 enthielten. Die Formel $(CH_4N_2O)_3H_6P_2O_8$ verlangt 38 Proc. Höchst wahrscheinlich hatten wir diese Verbindung in Händen. Beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, der besonders leicht bei Zusatz von Ammoniumhydrat sich abscheidet. Dieser Niederschlag löst sich in heisser concentrirter Schwefelsäure und krystallisirt beim Erkalten in der characteristischen Form der Cyanursäure. Sein Verhalten gegen eine ammoniakalische Kupferlösung ist auch ganz das der Cyanursäure. Im Filtrat von der durch Kochen abgeschiedenen Cyanursänre war Phosphorsäure und Ammoniak enthalten. Der in der Verbindung enthaltene Harnstoff muss sich beim Kochen der wässerigen Lösung nach der Gleichung zersetzt haben:

$$3CH_4N_2O = C_3H_3N_3O_3 + 3NH_3.$$

Es ist interessant, dass hier in wässeriger Lösung das Phosphorsäurehydrat dieselbe Wirkung ausübt, die Weltzien früher bei der Erwärmung von Harnstoff mit Phosphorsäureanhydrid beobachtete (Ann. Ch. Pharm. 107, 219).

Leider war es uns bis jetzt nicht möglich, diese neue Verbindung von Phosphorsänre und Harnstoff erschöpfend zu studiren. Die geringe Menge, welche wir erhielten, zersetzte sich auch in fester Form bald in jene ersten rhombischen Krystalle und Harnstoff; nach einiger Zeit gab nämlich die wässerige Lösung beim Kochen keinen Niederschlag mehr und lieferte beim Eindampfen jene rhombische

Verbindung. Spätere Versuche, das Salz wieder zu bekommen, blieben bis jetzt erfolglos. Wir sind gezwungen, unsere gemeinschaftlichen Arbeiten aufzugeben, wir veröffentlichen deshalb diese Notiz über unsere bisherigen Resultate mit dem Vorbehalt, dass einer von uns die Arbeiten über diesen Gegenstand fortsetzen wird.

Carlsruhe, März 1869.

Chem. Laboratorium des Polytechnikums.

Untersuchungen aus dem Laboratorium des Prof. Engelhardt in Petersburg.

(Von A. Engelhardt in der russ. chem. Gesellschaft den 6/18. März vorgetragen.)

I. *Ueber die Nitrotoluol- und die Amidotoluolsulfosäuren.* Von stud. Bek. — Die Nitrotoluolsulfosäure wurde schon früher von mehreren Chemikern auf verschiedene Weise dargestellt. Jaworsky (St. Petersb. Ac. Bul. 8, 379) erhielt diese Säure bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitrotoluol. Das von Jaworsky untersuchte Barynmsalz war schwerlöslich in kaltem Wasser und enthielt lufttrocken 8,7 Proc. Wasser, entsprechend der Formel $C^7H^6Ba(NO^2)SO^3 + 1\frac{1}{2}H^2O$.

Märcker (Ann. Ch. Pharm. 136, 83) hat eine Nitrotolnolsulfosäure bei der Oxydation des Metabenzylsulfhydrats mit Salpetersäure erhalten. Das Baryumsalz dieser Säure löste sich sehr schwer in kaltem Wasser und enthielt 5,8 Proc. Wasser entsprechend der Formel $C^7H^6Ba(NO^2)SO^3 + H^2O$. Das aus dieser Säure dargestellte Bleisalz enthielt 10,7 Proc. Wasser, entsprechend der Formel $C^7H^6Pb(NO^2)SO^3 + 2H^2O$. Die Nitrotoluolsulfosäure wurde auch von Otto (Ann. Ch. Pharm. 145, 20) bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf toluolschweflige Säure $C^7H^8SO^2$ erhalten. Das von Otto dargestellte Baryumsalz enthielt wie das Märcker'sche 5,9 Proc. Wasser, was der Formel $C^7H^6Ba(NO^2)SO^3 + H^2O$ entspricht. Kekulé in seinem Lehrbuch der organischen Chemie (3, 222) hat die Meinung ausgesprochen, dass es scheine, als ob zwei Modificationen der einfach nitrirten Toluolsulfosäure existirten, von denen die eine — die Säure von Märcker, welche Kekulé Nitrotoluolsulfosäure nennt — bei dem Nitriren der Toluolsulfosäure entsteht, und die andere — die Säure von Jaworsky, welche Kekulé Paranitrotoluolsulfosäure nennt — aus Nitrotoluol und Schwefelsäure gebildet wird. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Engelhardt und unter seiner Leitung habe ich Versuche über diesen Gegenstand angestellt und theile im Folgenden die Resultate mit.

1. Das Baryumsalz des nach Jaworsky durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitrotoluol dargestellten Nitrotoluolsulfosäure hat dieselbe Zusammensetzung wie das Märcker'sche Baryumsalz $C^7H^6Ba(NO^2)SO^3 + H^2O$. 2. Bei der Einwirkung der Salpetersäure

auf Toluolsulfosäure erhält man als Hauptproduct eine Nitrotoluolsulfosäure, die keinen wesentlichen Unterschied von der Säure aus Nitrotoluol zeigt. 3. Bei der Reduction mit Schwefelwasserstoff geben die beiden Nitrosäuren eine und dieselbe Amidosäure. 4. Diese Amidotoluolsulfosäure ist verschieden von den zwei isomeren Toluidinsulfosäuren, welche S. Malyscheff in unserem Laboratorium durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Toluidin dargestellt hat (siehe die folgende Abhandlung). 5. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Toluolsulfosäure erhält man als Nebenproduct noch eine andere Nitrosäure, welche bei der Reduction mit Schwefelwasserstoff eine andere der Malyscheff'schen β-Toluidinsulfosänre sehr ähnliche Amidosäure liefert. A. *Nitrotoluolsulfosäure aus Nitrotoluol.* Das durch die Einwirkung der Salpetersäure auf reines Toluol erhaltene flüssige Nitrotoluol wurde mit rauchender Schwefelsäure zusammengebracht und das Gemisch an einem warmen Orte (ungefähr 50°) sich überlassen. Nach einigen Tagen wurde die erhaltene braune Flüssigkeit in Wasser aufgelöst, mit Baryumcarbonat neutralisirt und die abfiltrirte Lösung des Baryumsalzes eingedampft. Beim Erkalten schieden sich dunkelbraune Blättchen des Baryumsalzes aus, die mit Thierkohle entfärbt und umkrystallisirt wurden. Das auf diese Weise aus Nitrotoluol und Schwefelsäure erhaltene *nitrotoluolsulfosaure Baryum* $C^7H^6Ba(NO^2)SO^3 + H^2O$ ist ziemlich löslich in kochendem, schwer in kaltem Wasser und krystallisirt beim Erkalten einer kochenden Lösung in dünnen Blättchen. Das Salz enthielt lufttrocken 5,86 und 5,93 Proc. Wasser (Theor. 5,95). Das aus diesem Baryumsalz dargestellte Bleisalz $C^7H^6Pb(NO^2)SO^3 + H^2O$ löst sich leicht in kochendem, schwer in kaltem Wasser und krystallisirt in Nadeln. Das lufttrockene Salz enthält 5,17 Proc. Wasser.

B. *Nitrotoluolsulfosäure aus Toluolsulfosäure und Salpetersäure.* 172 Grm. von reinem Toluol wurden mit 293 Grm. Nordhäuser Schwefelsäure unter fortwährendem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Das erhaltene Gemisch von Toluolsulfosäure mit einem Ueberschuss der Schwefelsäure wurde einige Zeit in einer Schaale auf dem Wasserbade erwärmt um das unverbundene Tolnol auszutreiben, und danach in abgekühlte rauchende Salpetersäure gegossen, wobei es sich unter Entwicklung rother Dämpfe löste. Die erhaltene dunkelbraune Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft, mit Wasser vermischt und wieder eingedampft bis zum vollständigen Austreiben der Salpetersäure. Die nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade zurückgebliebene dicke saure Flüssigkeit wurde in Wasser aufgelöst, mit Baryumcarbonat neutralisirt und kochend abfiltrirt. Beim Erkalten schied sich das in kaltem Wasser schwerlösliche Baryumsalz der Nitrotoluolsulfosäure aus; nach dem Einengen der abfiltrirten Mutterlaugen wurde noch eine grosse Menge von demselben schwerlöslichen Salze gewonnen. Das *schwerlösliche Baryumsalz ist das Hauptproduct* der Reaction, aber nicht das einzige. Die letzten braunen Mutterlaugen enthalten noch ein anderes in Wasser leichtlösliches Salz.

Das schwerlösliche *Baryumsalz* $C^7H^6(NO^2)BaSO^3 + H^2O$ der Nitrosäure aus Toluolsulfosäure und Salpetersäure ist nach seiner Zusammensetzung und Eigenschaften vollständig mit dem Salze der Säure aus Nitrotoluol und Schwefelsäure identisch. Es löst sich leicht in kochendem Wasser, schwer in kaltem, wenig in kochendem Alkohol, fast gar nicht in kaltem und krystallisirt in Blättchen. Das *Ammoniumsalz*, aus dem Baryumsalz und Ammoniumcarbonat dargestellt, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus stark eingeengten Lösungen in zu grossen Warzen vereinigten feinen Nadeln. Eine concentrirte Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Chlorbaryum und essigsaurem Blei Niederschläge der entsprechenden Salze. Das *Calciumsalz* ist leichtlöslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in dünnen Blättchen. Das *Bleisalz* $C^7H^6(NO^2)PbSO^3 + H^2O$ ist schwerlöslich in kaltem Wasser, löslicher in kochendem und krystallisirt beim Erkalten einer gesättigten kochenden Lösung in harten Warzen oder in zu halben Kugeln vereinigten feinen Nadeln. Dieses Salz unterscheidet sich zwar nach dem äusserem Aussehen von dem Bleisalze der Säure aus Nitrotoluol, welches in langen Nadeln krystallisirt, enthält aber dieselbe Menge (gef. 5,26 und 5,35 Proc.) Krystallwasser.

C. *Amidotoluolsulfosäure.* Die Amidotoluolsulfosäure wurde durch Reduction der Nitrosäure mit Schwefelammonium dargestellt. Dabei, wie schon oben bemerkt wurde, haben die auf verschiedene Weise erhaltenen Nitrosäuren, aus Nitrotoluol und aus Toluolsulfosäure, eine und dieselbe Amidosäure geliefert. Das Baryumsalz der Nitrosäure wurde durch Ammoniumcarbonat in das Ammoniumsalz verwandelt und die abfiltrirte Lösung des Ammoniumsalzes auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Das trockene Ammoniumsalz wurde in Ammoniak aufgelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und bis zum vollständigen Entfernen des Schwefelammoniums eingekocht. Die von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeengt, kochend mit Salzsäure versetzt, weiter eingeengt und von dem etwa ausgeschiedenen Schwefel kochend abfiltrirt. Beim Erkalten schieden sich noch etwas gefärbte prismatische Krystalle der Amidotoluolsulfosäure aus. Nach dem Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren wurde die Säure rein erhalten. *Amidotoluolsulfosäure* $C^7H^7(NH^2)SO^3 + H^2O$ ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem. Beim langsamen Erkalten der wässerigen Lösung krystallisirt sie in langen glänzenden vierseitigen Prismen mit Endflächen, beim raschen in Nadeln, in beiden Fällen mit 1 Mol. Krystallwasser. Sie löst sich gar nicht in Alkohol, selbst in kochendem. Die Amidotoluolsulfosäure giebt keine Verbindung mit Salzsäure. Sie treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Salzen aus und ihre Lösungen reagiren stark sauer. Die Salze der Amidotoluolsulfosäure sind leicht löslich in Wasser und gut krystallisirbar. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade färbt sich die wässerige Lösung der Salze unter theilweiser Zersetzung. Setzt man zu einer Lösung des Salzes der Amidotoluolsulfosäure salpetersaures Silber und erwärmt bis

zum Kochen, so scheidet sich metallisches Silber aus und die Lösung nimmt eine violettrothe Farbe an. *Baryumsalz* $4C^7H^6Ba(NH^2)SO^3 + 5H^2O$. Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine kochende wässerige Lösung der Säure mit Baryumcarbonat neutralisirt und die abfiltrirte Lösung des Baryumsalzes auf dem Wasserbade stark eingedampft. Beim Erkalten schieden sich grosse glänzende Krystalle des Baryumsalzes aus. Da die Lösung des Baryumsalzes beim Eindampfen sich etwas zersetzt und dabei sich roth färbt, so wurden selbst nach dem Behandeln mit Thierkohle immer etwas röthlich gefärbte Krystalle erhalten. Das Salz ist sehr leicht löslich in kochendem Wasser, weniger in kaltem und krystallisirt in schönen Tafeln. Es verliert sein Krystallwasser schon beim Trocknen über Schwefelsäure. Das *Calciumsalz* ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in glänzenden sechsseitigen Tafeln. Das *Kaliumsalz* $C^7H^6(NH^2)KSO^3 + H^2O$ ist leicht löslich in Wasser. Aus kochendem Weingeist krystallisirt es in Prismen oder Nadeln. Das *Natriumsalz* $C^7H^6(NH^2)NaSO^3 + 4H^2O$ ist leicht löslich in Wasser und kochendem Weingeist und krystallisirt beim Erkalten einer kochenden weingeistigen Lösung in glänzenden platten Nadeln.

Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Toluolsulfosäure erhält man, wie schon früher bemerkt wurde, als Nebenproduct noch eine Nitrosäure, welche sich von der beschriebenen durch die Löslichkeit ihres Baryumsalzes unterscheidet. Nach dem Auskrystallisiren des schwer löslichen nitrotolnolsulfosauren Baryums bleibt in den stark braunen Mutterlaugen ein leicht lösliches Baryumsalz. Beim Erkalten der weit eingeengten Mutterlaugen erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem aus Körnern bestehenden Brei. Das Salz wurde abfiltrirt und zuerst aus Wasser und nachher aus Weingeist umkrystallisirt, wobei es sich als eine amorphe Masse abscheidet. Dieses Salz, oder vielleicht ein Gemenge mehrerer Salze, ist leicht löslich in Wasser, verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech und enthält 22,33 Proc. Ba, also weniger als das nitrotoluolsulfosaure Baryum. Aus den Mutterlaugen, welche das analysirte Salz geliefert haben, wurde das Ammoniumsalz dargestellt und daraus, auf oben beschriebene Weise durch Reduction mit H^2S, eine kleine Quantität einer Amidosäure erhalten, welche in rhombischen Tafeln krystallisirt. Diese Amidosäure ist der in folgender Abhandluug des Herrn Malyscheff beschriebenen β Toluidinsulfosäure sehr ähnlich. Das aus dieser Amidosäure dargestellte Baryumsalz gab bei der Analyse ebensoviel Baryum wie das β toluidinsulfosaure Baryum.

Bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Benzolsulfosäure erhält man *zwei* Nitrosäuren, deren Untersuchung wir uns vorbehalten.

II. *Ueber isomere Toluidinsulfosäuren.* Von J. Malyscheff. — Bekanntlich erhielt Sell (Ann. Ch. Pharm. 126, 155) bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Toluidin die *Toluidinsulfosäure*, welche

die Zusammensetzung $C^7H^9NSO^3$ besitzt. Bei der Darstellung dieser Säure, die aus Wasser in feinen Nadeln krystallisirt, bemerkte Sell, dass aus den Mutterlaugen sich noch eine andere, in Rhomboëdern krystallisirende Säure ausschied. Diese Säure wurde von Sell nicht weiter untersucht; er hat nur die Meinung ausgesprochen, sie sei vielleicht die Toluidindisulfosäure. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Engelhardt und unter seiner Leitung habe ich die Einwirkung der Schwefelsäure auf Toluidin untersucht und dabei zwei isomere Toluidinsulfosäuren erhalten; die eine von Sell, welche in Nadeln krystallisirt und die ich *α Toluidinsulfosäure* nennen will, die andere, welche in rhombischen Tafeln krystallisirt und die ich *β Toluidinsulfosäure* bezeichne. Aus den beiden Säuren habe ich verschiedene Salze dargestellt. Der Vergleich dieser Salze mit einander, sowie auch mit den entsprechenden Salzen der Amidotoluolsulfosäure des Herrn Bek hat gezeigt, dass alle diese drei Säuren mit einander isomer sind. Zur Darstellung der Toluidinsulfosäuren habe ich folgendes Verfahren angewandt: 1 Th. Toluidin wurde in einer Platinschaale mit 2 Th. stark rauchender Nordhäuser Schwefelsäure übergossen und das Gemisch unter fortwährendem Umrühren während einiger Zeit auf der Berzelius'schen Lampe erhitzt. Nach einiger Uebung wird die richtige Temperatur zur Bildung der Toluidinsulfosäuren leicht getroffen, was sehr wichtig ist, denn bei zu hoher Temperatur erfolgt die Verkohlung der Masse, bei ungenügendem Erhitzen dagegen erhält man nur schwefelsaures Toluidin. Das Product der Reaction ist eine schwarze dicke Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten mit Wasser vermischt und sich selbst überlassen eine schwarze krystallinische Masse absetzt. Diese krystallinische Masse wurde in kochendem Wasser aufgelöst und mit Thierkohle behandelt. Beim Erkalten der kochend abfiltrirten Lösung schieden sich feine Nadeln der *α Toluidinsulfosäure* und grosse wohl ausgebildete rhombische Tafeln der *β Toluidinsulfosäure* aus. Die erste rohe Trennung der Säuren wurde durch Abschlemmen ausgeführt, da die feinen Nadeln der *α* Säure leichter von dem Wasser fortgerissen werden, als die Tafeln der *β* Säure. Die auf diese Weise getrennten Säuren wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren vollständig von einander getrennt, was sehr leicht geschieht, da bei dem Uebergiessen eines Gemenges der beiden Säuren mit heissem Wasser die *α* Säure leichter als die *β* Säure in die Lösung übergeht. — *α Toluidinsulfosäure* $C^7H^9NSO^3 + \frac{1}{2}H^2O$. Diese schon von Sell beschriebene Säure krystallisirt in hellgelben feinen Nadeln. Es gelingt nicht durch Behandeln mit Thierkohle sie vollständig zu entfärben, beim Fällen der Säure aus den Salzen gelingt es aber zuweilen sie in fast farblosen, mit einem kleinen Stich ins Gelbe, feinen Nadeln zu erhalten. Die Säure ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem. Die lufttrockene Säure enthält $1\frac{1}{2}$ Molecül Krystallwasser.

α Toluidinsulfosaures Baryum $5C^7H^8BaNSO^3 + 4H^2O$, ist leicht löslich in kochendem Wasser, etwas weniger in kaltem und krystallisirt beim Erkalten einer heissen Lösung in schönen glänzenden

Tafeln. Ueber Schwefelsäure verliert das Salz sein Krystallwasser nicht. Das von Sell analysirte *Silbersalz* $C^7H^8AgNSO^3$ bildet sich wenn man eine ammoniakalische Lösung der Saure mit salpetersanrem Silber zusammenbringt. Es schiesst dabei in farblosen glänzenden Blättchen an. Das *Kaliumsalz* $C^7H^8KSO^3 + \frac{1}{2}H^2O$ ist sehr löslich in kochendem Wasser und Weingeist, etwas weniger in kaltem und krystallisirt in Nadeln oder verlängerten sechsseitigen Tafeln.

β Toluidinsulfosäure $C^7H^9NSO^3 + H^2O$. Diese Säure bildet sich gleichzeitig mit der *α* Säure bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Toluidin. Sie entsteht dabei stets in grösserer Quantität als die *α* Säure. Die *β* Tolnidinsnlfosäure ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in kochendem nnd krystyllisirt in schönen grossen glänzenden rhombischen Tafeln, die gewöhnlich gelblich gefärbt sind; durch Behandeln mit Thierkohle erhält man aber die Säure in farblosen Krystallen. Die wässrige Lösung der Säure hat eine saure Reaction nnd löst die kohlensauren Salze unter Kohlensäureentwicklung anf. Die Salze der *β* Sänre sind leicht löslich in Wasser, ihre wässerigen Lösungen zersetzen sich etwas beim Abdampfen auf dem Wasserbade nnd färben sich dabei roth. Setzt man zu einer ammoniakalischen Lösung der *β* Säure salpetersaures Silber zn und erwärmt, so scheidet sich Silber als metallischer Spiegel auf den Wänden des Gefässes aus nnd die Flüssigkeit nimmt eine violettrothe Farbe an. *β Toluidinsulfosaures Kalium* $C^7H^8KNSO^3$. Die *β* Säure wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt, die erhaltene Lösnng stark eingeengt, mit Alkohol vermischt und kochend abfiltrirt. Beim Erkalten schied sich das Kaliumsalz in glänzenden sechsseitigen Blättchen aus. Das Salz ist leichtlöslich in Wasser und beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisirt es in grossen durchsichtigen glänzenden sechsseitigen Prismen. *β Toluidinsulfosaures Baryum* $C^7H^8BaNSO^3 + \frac{1}{2}H^2O$. Die kochende wässerige Lösung der Säure wnrde mit Baryumcarbonat gesättigt und die abfiltrirte Lösung des Baryumsalzes nach dem Einengen auf dem Wasserbade noch heiss mit Alkohol versetzt; beim Erkalten schied sich das Baryumsalz in glänzenden Blättchen aus. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Verdampfen auf dem Wasserbade wird die wässerige Lösung des Barynmsalze etwas, unter Bildung einer rothen in Wasser löslichen, in Alkohol nnlöslichen Substanz zersetzt. Eine ammoniakalische Lösung der *β* Säure bildet beim freiwilligen Verdampfen an der Lnft, die farblosen Blättchen des *Ammoniumsalzes*. *β Toluidinsulfosaures Blei* $C^7H^8PbNSO^3$. Eine kochende wässerige Lösung der Säure wurde mit kohlensaurem Blei gesättigt und die abfiltrirte Lösung des Bleisalzes nach dem starken Einengen mit Alkohol versetzt. Es schied sich ein gelatinöser Niederschlag ans, welcher auf dem Wasserbade zusammen mit der obenstehenden Flüssigkeit erwärmt sich in ein krystallinisches Pulver verwandelte. Das auf diese Weise dargestellte Bleisalz stellt ein krystallinisches, in Wasser leichtlösliches, in Alkohol unlösliches Pulver dar.

III. *Ueber isomere Naphtole und Benzoylnaphtole.* Von Maikopar.[1]) — Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Naphtalin entstehen bekanntlich zwei isomere Naphtalinsulfosäuren $C^{10}H^8SO^3$. Diese Säuren wurden unlängst von Merz (diese Zeitschr. N. F. 4, 393) untersucht, der die eine, deren Salze leichtlöslicher sind, α Naphtalinsulfosäure und die andere β Naphtalinsulfosäure genannt hat. Ferner haben Merz (diese Zeitschr. N. F. 4, 34) und Merz und Mühlhäuser (diese Zeitschr. N. F. 5, 70) gezeigt, dass die α Naphthalinsäure α Cyannaphtalin (Schmelzp. 37,5°) und α Naphtoesäure (Schmelzp. 160°), die mit der Hoffmann'schen (diese Zeitschr. N. F. 3, 164) Säure identisch ist, liefert, während β Naphtalinsulfosäure das isomere β Cyannaphtalin (Schmelzp. 66,5°) und β Naphtoesäure (Schmelzp. 182°) giebt. Nach diesen Angaben lag es sehr nahe, dass entsprechend den zwei isormeren Sulfosäuren auch zwei Naphtole existiren; neulich hat aber Eller (Ber. deut. ch. Ges. 1868, 165) diesen Gegenstand untersucht und mitgetheilt, dass die aus den beiden isomeren Säuren derivirenden Naphtole identisch sind.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Engelhardt und unter seiner Leitung habe ich einige Versuche mit Naphtal in derselben Richtung in welcher Herr Engelhardt und Latschinoff Phenol und Thymol untersucht haben angestellt. Infolge der Angaben des Herrn Eller habe ich zur Darstellung des Naphtols keine genaue Trennung der Naphtalinsulfosäuren vorgenommen. Bei der Darstellung des Benzoylderivats aus dem so erhaltenen Naphtol habe ich aber bemerkt, dass daraus immer zwei Benzoylnaphtole entstehen und zwar bildete sich eins von ihnen in grösserer Menge, wenn zur Darstellung des Naphtols ein Gemenge der Sulfosäure angewandt wurde, die mehr α Säure erhielt, und das andere, wenn das Gemenge reicher an β Säure war. Das veranlasste mich die aus verschiedenen Säuren entstehenden Naphtole selbst zu untersuchen, wobei sich sofort herausgestellt hat, dass zwei isomere Naphtole α und β existiren. Die Naphtalinsulfosäuren wurden nach dem Merz'schen Verfahren genau getrennt; die Bleisalze der α und β Säuren in Kalisalze umgewandelt und aus diesen durch Schmelzen mit Kalihydrat die zwei Naphtole α und β dargestellt. In beiden Fällen wurde genau dieselbe Darstellungsmethode angewandt: In drei Theilen etwas mit Wasser benetzten und in einer Silberschaale geschmolzenen Kalihydrat wurde 1 Theil des trockenen Kalisalzes unter fortwährendem Erhitzen hineingebracht. Nach der Beendigung der Reaction wird die geschmolzene Masse in Wasser aufgelöst, die Lösung filtrirt und mit Salzsäure versetzt. Das ausgeschiedene Naphtol wurde aus Wasser umkrystallisirt und zur vollständigen Reinigung sublimirt. Schon bei der Darstellung der Naphtole bemerkt man leicht, dass die Säuren α

1) Diese Arbeit war schon beendigt und der Russischen Chemischen Gesellschaft den 6/18. März mitgetheilt, als ich am 13/25. März das 5. Heft der Berichte der deut. chem. Gesellschaft vom 20. März, in welchem Schäffer (S. 90) seine Untersuchungen über zwei isomere Naphtole veröffentlicht hat, erhielt.

und β sich wesentlich verschieden zu dem schmelzenden Kali verhalten. Beim Zusammenschmelzen des αSalzes mit Kalihydrat bräunt sich die Masse viel schneller, das durch HCl ausgeschiedene Naphtol ist weniger rein und beim Umkrystallisiren aus Wasser setzt es sich in Nadeln ab; es schmilzt beim Erhitzen auf dem Wasserbade und sublimirt in Nadeln. Beim Schmelzen des βSalzes mit Kalihydrat bräunt sich die Masse viel weniger, das durch HCl ausgeschiedene Naphtol ist viel reiner und beim Umkrystallisiren aus Wasser setzt es sich in Blättchen ab. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade schmilzt es nicht und sublimirt in Blättchen. Wurde zur Darstellung des Naphtol's ein Gemisch von α und β Salzen genommen, so scheidet sich das erhaltene Product beim Umkrystallisiren aus Wasser in Nadeln und Blättchen aus und schmilzt schon auf dem Wasserbade.

αNaphtol schmilzt bei 96°, sublimirt in Nadeln; aus heissen wässerigen Lösungen krystallisirt es in Nadeln; bei der Destillation mit Wasserdämpfen krystallisirt es in platten Nadeln, die dem βNaphtol ähnlich sind; der Schmelzpunct bleibt aber bei 96°. *βNaphtol* schmilzt bei 123°, sublimirt in Blättchen; krystallisirt aus Wasser in Blättchen; auch bei der Destillation mit Wasserdämpfen krystallisirt es in Blättchen, die bei 123° schmelzen. Ein Gemisch der α und β Naphtole schmilzt bei niedriger Temperatur als jedes der Naphtole für sich: so schmolz ein aus den nicht genau getrennten Säuren dargestelltes Naphtol schon bei 66°. Ein Gemisch der α (Schmelzp. 96°) und β (Schmelzp. 123°) Naphtole schmolz schon bei 74°.

Die Isomerie der beiden Naphtole ist noch schärfer ausgesprochen in ihren Benzoylderivaten. *αBenzoylnaphtol* $C^{10}H^7O(C^7H^5O)$. Beim Erwärmen des αNaphtols mit Chlorbenzoyl erhält man unter Entwickelung der theoretischen Menge Salzsäure ein gelbliches Oel. Dieses Oel wurde nach Behandlung mit heisser Sodalösung und kalter Kalilauge in Aether aufgelöst, und die ätherische Lösung mit CaCl getrocknet. Nach dem Verjagen des Aethers blieb ein gelbliches Oel zurück; nach einigen Tagen erstarrte es zu einer krystallinischen Masse, die aus einem Gemisch von Aether und Alkohol umkrystallisirt wurde. Das αBenzoylnaphtol löst sich leicht in Aether und krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Alkohol in grossen glänzenden farblosen Tafeln und Prismen. Es löst sich in kochendem Weingeist und scheidet sich beim Erkalten als Oel aus, welches bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Es schmilzt bei 56°. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure zersetzt es sich in Benzoësäure und Naphtolsulfosäure, deren Lösung mit Eisenchlorid sich violettblau färbt.

βBenzoylnaphtol $C^{10}H^7O(C^7H^5O)$ wird beim Erwärmen des βNaphtols mit Chlorbenzoyl erhalten. Es ist schwerlöslich in Aether, löst sich leicht in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in zu Warzen vereinigten feinen Nadeln. Es schmilzt bei 107°. Beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung des Kalihydrats zersetzt es sich in Benzoësäure und βNaphtol, das bei 123° schmilzt. Aus den oben angeführten Thatsachen ersieht man, dass βNaphtol

und β Benzoylnaphtol bei höherer Temperatur schmelzen als α Naphtol und α Benzoylnaphtol, ebenso wie β Cyannaphtalin und β Naphtoesäure bei höherer Temperatur schmelzen als die entsprechenden α Verbindungen.

Bei der Einwirkung des Schwefelsäurechloranhydrids $HClSO^3$ auf α- und β Naphtol entwickelt sich Salzsäure und man erhält zwei verschiedene Sulfosäuren, deren Baryumsalze in Wasser löslich sind und mit Eisenchlorid sich violettblau färben. Diese Salze konnte ich nicht krystallinisch erhalten; ihre wässerigen Lösungen färben sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade braun. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Naphtole erhielt ich Naphtolsulfosäuren, deren Salze bei der Untersuchung gute Resultate zu geben versprechen. Ich beabsichtige die Einwirkung des Chlorbenzoyls und Jodäthyls auf Naphtolsulfosäuren zu untersuchen.

St. Petersburg, März 1869.

Ueber die Immediat-Analyse der verschiedenen Kohlensorten. Von M. Berthelot. — Die vom Verf. vorgeschlagene Methode besteht darin, dass man die Kohle bei niedriger Temperatur oxydirt und die entstandenen Producte untersucht. Der Diamant wird dabei nicht merklich oxydirt. Die verschiedenen Sorten von amorpher Kohle werden vollständig in gelblich braune, in Wasser lösliche Humussäuren verwandelt, deren Eigenschaften je nach den Kohlen, aus welchen sie entstanden sind, varriiren. Die verschiedenen Sorten von wirklichem Graphit werden in Graphitoxyde [1]) verwandelt, deren Eigenschaften ebenfalls beträchtlich variiren und von der Natur der Graphite abhängen; alle sind jedoch einerseits durch ihre Unlöslichkeit und hauptsächlich dadurch characterisirt, dass sie sich beim Erhitzen heftig und unter Entzündung zersetzen. Um zu diesen Resultaten zu gelangen, verfährt man auf folgende Weise: Die fein gepulverte Kohle wird mit dem 5 fachen Gewicht fein gepulvertem chlorsaurem Kali gemischt, dann fügt man nach und nach rauchende Salpetersäure hinzu, bis eine Art von Brei entsteht. Man überlässt darauf das Ganze einige Stunden sich selbst und erwärmt schliesslich 3 oder 4 Tage ununterbrochen auf 50—60°. Nach Verlauf dieser Zeit verdünnt man mit Wasser und wäscht mit lauwarmem Wasser durch Decantation. Gewöhnlich ist es nöthig dieselbe Reihe von Operationen 4, 5 oder 6 Mal oder noch häufiger zu wiederholen, wenn man die amorphen Kohlen ganz in Lösung bringen oder die Graphite ganz in Graphitoxyde verwandeln will. Man kann auf diese Weise sehr scharf die drei Hauptgruppen von Kohlen unterscheiden und sogar in einem Gemenge neben einander erkennen. Hat man z. B. ein Gemenge von Diamant, Graphit und amorpher Kohle, so wird letztere nach einer hinreichenden Wiederholung der oben beschriebenen Operationen vollständig in Lösung gehen mit Zurücklassung eines Gemenges von Graphitoxyden und Diamant. Diese können durch Lösungsmittel nicht von einander getrennt werden. Man trocknet das Gemenge und erhitzt es in einer an einer Seite verschlossenen Röhre. Das Graphitoxyd wird zerstört und hinterlässt Pyrographitoxyd, welches von Neuem mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure oxydirt, lösliche Producte und eine weit geringere Menge von Graphitoxyd liefert. Letzteres wird wieder erhitzt, das Pyrographitoxyd abermals oxydirt und

---

1) Der Verf. zieht diese Bezeichnung dem Namen „Graphitsäure" von Brodie vor, weil diese Körper keine Salze bilden.

so fort. Nach 3—4 maliger Wiederholung dieses Processes ist alles Graphitoxyd verschwunden und es bleibt nur Diamantpulver zurück.

• *Graphitoxyde.* Man kann drei wesentlich verschiedene Graphitsorten unterscheiden: 1. den natürlichen Graphit, 2. den Graphit des Gusseisens und 3. den electrischen Graphit, der bei der Umwandlung verschiedener Kohlenvarietäten durch den electrischen Flammenbogen entsteht. Diese drei Graphite bilden jeder ein besonderes Graphitoxyd, Hydrographitoxyd und Pyrographitoxyd.

1. *Natürlicher Graphit* [1]). Das davon sich ableitende Graphitoxyd bildet in feuchtem Zustande blassgelbe, glimmerartige Flitterchen, unlöslich in allen neutralen, alkalischen oder sauren Lösungsmitteln. Es verändert sich bei fortgesetzten Oxydationsversuchen nicht weiter und enthält weder Chlor noch Stickstoff. Beim Trocknen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur häuft es sich zu braunen, amorphen zähen Platten zusammen, in welchen die ursprüngliche Structur verschwunden ist. Erhitzt man dieses von Neuem mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali, so nimmt es sein früheres Aussehen wieder an, wird aber beim Trocknen wieder braun und amorph. Bei mehrstündigem Erhitzen mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure von 2,0 spec. Gewicht auf 280° wird das Graphitoxyd in eine neue Verbindung verwandelt, die der Verf. *Hydrographitoxyd* nennt. Diese enthält mehr Wasserstoff, ist braun, amorph, zusammenhängend und unlöslich in allen Lösungsmitteln. Es unterscheidet sich vom Graphitoxyd dadurch, dass es beim Erhitzen sich nicht unter Entflammung zersetzt. Durch chlorsaures Kali und Salpetersäure wird es wieder in Graphitoxyd übergeführt. — Wird das Graphitoxyd in sehr kleinen Mengen vorsichtig auf ungefähr 250° erhitzt, so geht es in *Pyrographitoxyd* über. Dieses ist ein schwarzes, leichtes flockiges Pulver, welches noch Wasserstoff und Sauerstoff enthält.

2. *Graphit aus Gusseisen.* Das daraus erhaltene Graphitoxyd bildet grünlich gelbe Schuppen, weniger gut ausgebildet, als die aus natürlichem Graphit, die sich beim Trocknen nicht zusammenhäufen und ihre gelbe oder grünlich gelbe Farbe beibehalten. Dadurch unterscheidet es sich scharf von dem Oxyd aus natürlichem Graphit. — Mit Jodwasserstoffsäure liefert es ein braunes Hydroxyd, welches beim Erhitzen sich unter Aufschwellen zersetzt und dabei zugleich eine beträchtliche Menge von Jod entwickelt; dieses Hydroxyd liefert bei erneuerter Oxydation wieder dasselbe Oxyd, aus welchem es entstanden ist. — Beim Erhitzen zersetzt sich das Oxyd aus Gusseissen unter lebhafterem Verbrennen und stärkerem Aufschwellen als das aus natürlichem Graphit und das entsprechende Pyrographitoxyd löst sich weit vollständiger bei erneuerter Oxydation auf.

3. *Electrischer Graphit.* Das daraus gebildete Oxyd ist ein castanienbraunes Pulver, welches beim Trocknen sich nicht merklich zusammenhäuft. Das Hydroxyd wird beim Erhitzen ohne Aufschwellen zersetzt und giebt bei der Oxydation wieder das castanienbraune, pulverige Oxyd. Das Pyrooxyd ist ein schweres, nicht flockiges Pulver; bei erneuerter Oxydation verschwindet es fast vollständig.

Durch Erhitzen des Pyrographitoxyds aus natürlichem Graphit mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure auf 280° erhielt der Verf. einen Wasserstoff, der 6 Proc. Sumpfgas beigemengt enthielt. Es war jedoch nicht die ganze Menge der angewandten Substanz in Sumpfgas verwandelt. Ein beträchtlicher Theil blieb als ein schwarzes kohliges Pulver zurück, welches beim Erhitzen eine kleine Menge eines brennbaren Dampfes, wie es scheint Aceton, entwickelt und von Salpetersäure und chlorsaurem Kali fast ganz in lösliche Producte verwandelt wird. — Die Pyrographitoxyde aus Gusseisen und electrischem Graphit verhielten sich vollkommen ähnlich.

Die Untersuchung verschiedener Kohlensorten zeigte dem Verf., dass die Coaks, die metallische Kohle, welche beim Durchleiten von Kohlen-

1) Die von Brodie untersuchte Graphitsorte.

wasserstoffen durch eine glühende Porzellanröhre sich abscheidet, die verschiedenen Sorten von Gaskohle (sogenannter künstlicher Graphit), die verschiedenen Anthracitsorten, der Russ, die Thierkohle und die kohlige Substanz im Meteorstein von Orgneil sämmtlich zu derselben Gruppe, wie die gewöhnliche Holzkohle gehören. Sie lösen sich beim Behandeln mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure sämmtlich auf ohne Bildung von Graphitoxyden und ohne Zurücklassung von Diamant, nur einige Coakssorten und der Russ lieferten eine Spur von Graphitoxyden. — Durch blosses Erhitzen im Wasserstoffstrom bei Weissgluth kann man nicht von der einen Kohlengruppe zur andern gelangen, auch Chlor verwandelt bei Weissgluth weder die Holzkohle in Graphit, noch den Graphit in amorphe Kohle. Jod ist gleichfalls bei Weissgluth ohne Wirkung auf Coaks. Entzündet man aber eine dünne Stange Gaskohle im Sauerstoff und löscht, sobald die Spitze in vollem Glühen ist, rasch durch Eintauchen in Wasser aus, so zeigt sich bei nachheriger Untersuchung, dass die äusserste Spitze eine kleine Menge Graphit enthält. Dasselbe findet bei unvollständigen Verbrennungen statt und darauf ist es zurückzuführen, dass die Coaks und der Russ Spuren von Graphitoxyden liefern. Sehr interessant ist der Einfluss der Electricität. Bei der Herstellung des electrischen Lichtes überzieht sich die Kohle, welche als negativer Pol dient, mit einer schwammigen Masse, welche bei der Oxydation in Graphitoxyd verwandelt wird. Dieses Oxyd und demnach auch der electrische Graphit selbst, sind indess, wie oben erwähnt, nicht identisch mit dem natürlichen Graphit oder dem aus Gusseisen. Der Diamant verwandelt sich bekanntlich im electrischen Flammenbogen in eine Art Coaks. Diese ist identisch mit dem electrischen Graphit aus Gaskohle.

Der Verf. hat ferner die aus ihren verschiedenen Verbindungen abgeschiedene Kohle in derselben Weise untersucht. Die Kohle, welche beim Durchleiten von Kohlenwasserstoffen durch eine rothglühende Röhre abgeschieden wird, ist amorphe Kohle, die da, wo sie an den Gefässwänden sitzt, metallisch glänzt. Sie löst sich bei der Oxydation ganz auf, nur erfordert der metallische Theil eine häufiger wiederholte Behandlung. — Die bei der Zersetzung von Sumpfgas durch den electrischen Funken abgeschiedene Kohle besteht aus amorpher Kohle mit einer kleinen Menge Graphit. Bei der Zersetzung von Sumpfgas mittelst Chlor entsteht nur amorphe Kohle. — Erhitzt man Benzol, Naphtalin und verschiedene andere Kohlenwasserstoffe mit einer zur vollständigen Sättigung ungenügenden Menge Jodwasserstoffsäure, so entsteht eine besondere Art von kohliger Substanz, die sich bei der Oxydation leicht löst unter Bildung einer braungelben Verbindung, welche leicht Emulsion bildet, durch Salze leicht gefällt wird und den Graphitoxyden nahe steht. Die Kohle aus Benzol bewahrt diese Eigenschaft, selbst wenn man sie im Wasserstoff bei Weissglühhitze glüht, sie liefert auch dann kein Graphitoxyd. Behandelt man diese Benzolkohle mit concentrirter Salpetersäure und verdünnt nachher mit Wasser, so erhält man neben einer gelöst bleibenden Substanz ein braunes Harz, welches die Elemente der Salpetersäure enthält und beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure bei 280° gasförmige Kohlenwasserstoffe in reichlicher Menge und eine kleine Quantität flüssiger Kohlenwasserstoffe liefert. — Durch Erhitzen von Jodäthyl in einer rothglühenden Röhre erhält man eine Kohle, welche eine ansehnliche Menge von Graphit enthält, der bei der Oxydation ein ähnliches Oxyd, wie der electrische Graphit liefert. — Aus dem Chlorkohlenstoff CCl_4 bildet sich bei Rothglühhitze amorphe Kohle mit einer sehr geringen Menge Graphit, dagegen enthält die auf dieselbe Weise aus Schwefelkohlenstoff erhaltene Menge Kohle viel Graphit. Das Cyan liefert bei der Zersetzung durch den electrischen Funken fast nur amorphe Kohle mit einer Spur Graphit. Beim Erhitzen von kohlensaurem Natron mit Phosphor entsteht eine schwarze leichte Kohle, die von Jodwasserstoffsäure bei 280° nicht angegriffen wird und die ein Gemenge von amorpher Kohle mit Graphit ist. Die Kohle, welche sich beim Erhitzen von kohlensaurem Natron mit Natrium bildet, besteht grösstentheils aus Graphit. — Die Varietät des kry-

stallisirten Bors, welcher Deville den Namen Diamantbor gegeben hat, hinterlässt beim Glühen in trocknem Chlorgas Graphit. Der in dem Roheisen gebundene Kohlenstoff ist ein Gemenge von amorpher Kohle mit etwas Graphit. (Compt. rend. 68, p. 183, 259, 334, 392 u. 445.)

Notiz über Phosphorwasserstoff und den Fehler, welchen er bei der Bestimmung des Sauerstoffs verursachen kann. Von A. Commaille. — Der Verf. erwähnt, dass zur Darstellung von Phosphorwasserstoff das *Erhitzen* des Phosphors mit der Kalilauge nicht gerade nothwendig ist, dass die Gasentwicklung vielmehr auch schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Eine Stange Phosphor von 13 Grm. in sehr concentrirter Kali- oder Natronlauge eingetaucht lieferte in 48 Stunden 140 Cc. selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. — Wenn man in einem Gasgemisch Kohlensäure und Sauerstoff bestimmen will und zu dem Zweck die Kohlensäure zuerst von Kalilauge absorbiren lässt und darauf zur Absorption des Sauerstoffs ein Stückchen Phosphor einführt, so wird dieses mit Kalilauge benetzt, wodurch eine Entwicklung von Phosphorwasserstoff und demnach ein bedeutender Fehler bei der Sauerstoffbestimmung veranlasst wird. (J. pharm. 8, 321.)

Neue Synthese des Phenols. Von M. Berthelot. — Der Verf. hat versucht das Acetylen in einen entsprechenden Alkohol C_2H_2O zu verwandeln und sich dazu der von Wurtz, Dusart und Kekulé entdeckten Methode bedient. Zunächst wurde das Acetylen mit rauchender Schwefelsäure verbunden. Die so gebildete Acetylensulfosäure ist ganz verschieden von der Acetylschwefelsäure, welche der Verf. früher bei Anwendung von gewöhnlicher Schwefelsäure erhalten hat, denn während die letztere Säure durch Wasser langsam in Acetylalkohol und Schwefelsäure zerlegt wird, widersteht die neue Säure der Einwirkung des siedenden Wassers. Das schwierig krystallisirende und in gewöhnlichem Alkohol lösliche Kalisalz der neuen Säure wurde mit Kalihydrat geschmolzen. Es entstand jedoch nicht der gesuchte Alkohol, sondern anstatt dessen hatte sich eine beträchtliche Menge von gewöhnlichem Phenol gebildet. Der Verf. nimmt an, dass in dem Augenblicke, wo die Säure von der Acetylensulfosäure $C_2H_2SO_3$ durch das Kalihydrat weggenommen wird, das freiwerdende Acetylen sich erst polymerisire und dann oxydire

$$3C_2H_2 + O = C_6H_6O$$

in derselben Weise wie das Benzol in Phenol verwandelt wird.[1]) (Compt. rend. 68, 539.)

Ueber eine mit dem Borneo-Campher homologe Verbindung. Von H. Gal. — Das Patchouli-Oel scheidet, wenn es einige Zeit steht, einen krystallinischen Körper ab, dessen Bildung durch Entwässern des Oeles mit geschmolzenem Chlorcalcium befördert wird. Dieser den Parfümerie-Fabrikanten seit lange als *Patchouli-Campher* bekannte Körper ist homolog mit dem Borneocampher und hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{28}O$. Die aus der Analyse berechnete Formel wurde durch Bestimmung der Dampfdichte controlirt, welche bei 324° = 8,00 gefunden wurde, während die theoretische

---

[1]) Der Verf. hat, wie es scheint, die Acetylensulfosäure nicht näher untersucht und selbst deren Existenz nicht nachgewiesen. Es ist bekannt mit welcher Leichtigkeit die Schwefelsäure ungesättigte Kohlenwasserstoffe polymerisirt und mir erscheint es deshalb viel wahrscheinlicher, dass die Polymerisirung des Acetylens schon bei der Verbindung mit Schwefelsäure stattgefunden hat und des Verf.'s Acetylensulfosäure im Wesentlichen Benzolsulfosäure gewesen ist, als dass wie der Verf. annimmt, der Zusammentritt der drei Acetylenmolecüle erst beim Schmelzen mit Kalihydrat eintritt. F.

= 7,85 ist. Der Patchouli-Campher schmilzt bei 54—55°, siedet regelmässig bei 296° und hat bei 4,5° das spec. Gewicht 1,051. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und scheidet sich aus diesen Lösungen bei langsamer Verdunstung zuweilen in grossen und sehr gut ausgebildeten hexagonalen Prismen mit einer sechsseitigen Pyramide ab. Die alkoholische Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Eine Lösung von 1 Grm. in 5,3 Cc. Alkohol in einer Röhre von 0,05 Meter Länge bewirkte eine Ablenkung von 9,1° nach links. Bei der Destillation über Chlorzink liefert dieser Campher einen bei 248—252° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$, der sich bei einer nur wenig über seinem Siedepunct liegenden Temperatur in polymere Verbindungen zu verwandeln scheint. — Das Oel, aus welchem sich dieser Campher abgeschieden hatte, ging fast vollständig zwischen 282 und 294° über, besass dieselbe Zusammensetzung wie der Campher und lieferte mit Chlorzink denselben Kohlenwasserstoff. Es lenkt gleichfalls, allein schwächer als der Campher, die Polarisationsebene nach links ab. Unter den oben angegebenen Verhältnissen war die Ablenkung nur = 3°.

(Compt. rend. 68, 406.)

Ueber ein neues Element Jargonium. Von H. C. Sorby und A. H. Church. — Am 6. März d. J. hat H. C. Sorby der Royal Society in London eine Mittheilung über eine neue Erde, Jargonerde, gemacht, welche die Zirkonerde in der Natur begleitet, in kleinen Mengen in Zirkonen von verschiedenen Localitäten vorkommt und den Hauptbestandtheil einiger Jargone von Ceylon ausmacht. Sie unterscheidet sich von der Zirkonerde und allen andern Elementen durch folgende bemerkenswerthe Eigenschaften. Das natürliche Silicat ist ganz oder fast farblos, giebt aber trotzdem ein Spectrum welches 14 Absorptionsstreifen zeigt, von denen 13 schmale und vollkommen schwarze Linien sind und in dieser Hinsicht selbst die Streifen der Didymsalze übertreffen. Mit Borax geschmolzen giebt es eine in der Hitze und Kälte klare, farblose Perle, die keine Spur von Absorptionsstreifen im Spectrum zeigt, aber wenn die Boraxperle bei hoher Temperatur gesättigt wird, so dass sie in der Kälte mit Krystallen von borsaurer Jargonerde angefüllt ist, zeigt das Spectrum 4 charakteristische Absorptionsstreifen, die von denen aller anderen bekannten Substanzen verschieden sind.

A. H. Church bemerkt, dass er schon vor drei Jahren im Intellectual Observer May 1866 auf diese Eigenschaft gewisser Zirkone, Absorptionsstreifen (nach Church sieben) zu geben, aufmerksam gemacht habe und dass diese Eigenschaft einem besonderen, in diesen Zirkonen enthaltenen Elemente, vielleicht dem Norium von Svanberg zuzuschreiben sei. H. C. Sorby hält Letzteres aber für sehr unwahrscheinlich, weil gerade die Zirkone von Frederikswarn in Norwegen, die nach Svanberg so reich an Norerde sind, nur eine sehr geringe Spur von Absorptionsstreifen zeigen.

(Chem. News. 1869, 121.)

Ueber Fluorwasserstoffsäure. Von G. Gore. — Wasserfreie Fluorwasserstoffsäure hat Verf. durch Erhitzen von trocknem Fluorwasserstoff-Fluorkalium in einem Platinapparat dargestellt. Die reine wasserfreie Säure ist bei 15½° eine völlig farblose, durchsichtige, dünne leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,9879 spec. Gewicht bei 12,8°. Sie ist ausserordentlich flüssig, siedet bei 19,4° (67° F.), raucht bei gewöhnlicher Temperatur stark an der Luft und absorbirt sehr begierig Wasser aus der Luft. Bei − 34,5° zeigt sie noch nicht die geringste Spur von Festwerden. Sie greift Glas selbst bei wochenlanger Berührung nicht im geringsten an, vorausgesetzt, dass alle Feuchtigkeit fern gehalten wird. Der Verf. schliesst, dass diese keinen Sauerstoff mehr enthalten kann 1. weil das Doppelsalz, aus welchem sie dargestellt wurde, wenn es in geschmolzenem Zustande mit Platinelectroden der Electrolyse unterworfen wird, an der Cathode eine grosse Menge

von nicht entzündbarem Gas, aber an der Anode gar kein Gas entwickelt, obgleich Oxyde bei der Electrolyse von den Fluoriden zersetzt werden, 2. weil bei der Electrolyse der Säure mit Platinelectroden kein Ozongeruch auftritt, während die wasserhaltige Säure von verschiedener Stärke diesen Geruch sehr stark entwickelt und 3. weil die Säure, welche der Verf. durch Erhitzen von reinem Fluorsilber in trocknem Wasserstoff erhiet, dieselben Eigenschaften, wie die Säure aus dem Doppelsalz besass. Der Verf. glaubt, dass auch die Säure, welche man aus reinem Flusspath mit Schwefesäure-Monohydrat erhält, sauerstoff- und wasserfrei ist. Zahlreiche Versuche wurden angestellt, um die wasserfreie Säure mit Anoden von Glaskoble oder verschiedenen Sorten von Holzkohlen, von Palladium, Platin oder Gold zu electrolysiren. Die Kohlen zerfielen rasch in Stücke und die Anoden von Palladium, Platin und Gold wurden, ohne dass Gasentwicklung stattfand, angegriffen. Die wasserfreie Säure wirkt auf Metalloïde und edle Metalle kaum ein und selbst die basenbildeuden Metalle bewirken in fein vertheiltem Zustande (bei 0 20°) keine Wasserstoffentwicklung. Natrium und Kalium zeigen dasselbe Verhalten wie gegen Wasser. Starke wässerige Salzsäure bewirkt ein starkes Aufschäumen. Oxyde verbinden sich unter lebhafter Reaction mit der Säure, Superoxyde sind ohne Einwirkung. Einige Nitrate werden nicht angegriffen, andere (von Blei, Baryum und Kalium) werden zersetzt. Fluoride bleiben im Allgemeinen unverändert, nur die der Alkalimetalle und des Thalliums verbinden sich mit der Säure theilweise unter heftiger Reaction. Zahlreiche Chloride blieben ebenfalls unangegriffen, während Phosphor- und Antimonsuperchlorid, Titanchlorid und die Chloride der Alkalien und alkalischen Erden unter starker Reation und gewöhnlich unter Aufbrausen zersetzt werden. Die chlorsauren Salze von Natrium und Kalium werden unter Entwicklung von Chlorsäure zersetzt. Die Bromide der Alkalien und alkalischen Erden verhalten sich wie die Chloride. Aus bromsaurem Kalium wird rasch Brom frei gemacht. Viele Jodide bleiben unzersetzt, die der Alkalien und alkalischen Erden werden unter Abscheidung von freiem Jod zersetzt. Alle kohlensauren Salze werden unter Aufbrausen zersetzt, die der Alkalien und alkalischen Erden unter sehr heftiger Reaction. Borsaure Alkalien bewirken ebenfalls heftige Reaction. Die Kieselfluoralkalien werden unter Aufbrausen gelöst. Sulfide werden nicht verändert, nur die der Alkalien und alkalischen Erden entwickeln stürmisch Schwefelwasserstoff. Die sauren chromsauren Alkalien lösen sich unter heftiger Reaction zu blutrothen Flüssigkeiten unter Entwicklung von Fluorchrom. Cyankalium wird heftig zersetzt und Blausäure frei gemacht. Viele organische Körper werden ebenfalls von der wasserfreien Säure zersetzt.

Die käufliche wasserhaltige Flusssäure ist häufig sehr unrein. Der Verf. zählt die verschiedenen darin vorkommenden Verunreinigungen auf und beschreibt die Methoden, wie man diese darin nachweisen kann. Um aus der käuflichen Säure eine sehr reine Säure zu erhalten leitet der Verf. zuerst überschüssigen Schwefelwasserstoff durch dieselbe, neutralisirt darauf die vorhandene Schwefelsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kali, decantirt von dem gebildeten Niederschlag, entfernt den überschüssigen Schwefelwasserstoff mit kohlensaurem Silber, filtrirt und destillirt das Filtrat aus einer Bleiretorte mit einer Condensationsröhre aus Platin. — Eine sehr kleine Menge von Flusssäure erniedrigt den Gefrierpunct des Wassers sehr. Bei der Electrolyse der wasserhaltigen Säure mit Platin-Anoden entwickelt sich Ozon und bei Anwendung von stärkerer Säure wird das Platin angegriffen.

(Lond. R. Soc. Proc. Jan. 1869. Chem. News. 1869, 74.)

Ueber die Bestimmung der Titansäure. Von David Forbes. — Bei der Analyse von titanhaltigen Silicaten bleibt immer nur ein Theil der Titansäure bei der Kieselsäure zurück, ein anderer Theil, der sogar 40 Proc.

der ganzen Titansäuremenge betragen kann, geht in die Lösung über. Der Verf. empfiehlt die nach der Abscheidung der Kieselsäure erhaltene Lösung mit Ammoniak zu fällen, den Niederschlag von Eisenoxyd, Thonerde und Titansäure in verdünnter Schwefelsäure zu lösen, diese Lösung annähernd mit Natronlauge zu neutralisiren, dann einige Tropfen Salpetersäure hinzuzusetzen und nach dem Verdünnen mit viel Wasser einige Zeit zu kochen. Durch den Zusatz von Salpetersäure wird die Titansäure verhindert, mehr als höchstens eine Spur Eisen mit sich niederzureissen. Um die bei der Kieselsäure zurückgebliebene Titansäure zu erhalten, kocht man das Gemenge einige Zeit mit concentrirter Schwefelsäure im Platintiegel, lässt erkalten und giesst dann das Ganze rasch in eine grosse Menge kalten Wassers, wobei erhebliche Temperaturerhöhung vermieden werden muss. Dann wird die Kieselsäure abfiltrirt und die Titansäure, nach dem Absättigen der meisten freien Säure mittelst Natronlauge, durch Kochen gefällt. Nach Marignac wird die Titansäure schon aus ihrer mit dem 5—6fachen Volumen Wasser verdünnten Lösung in Schwefelsäure durch Kochen ausgefällt, allein die Fällung ist sicherer vollständig, wenn man vorher die grösste Menge der Säure neutralisirt. — In sehr vielen Fällen kann man auch, um alle Titansäure zuerst abzuscheiden und zu bestimmen, das zu einem unfühlbaren Pulver geriebene Mineral in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure zu einem sehr dünnen Brei anrühren, und das Ganze mehrere Stunden auf eine Temperatur erhitzen, bei der schon Dämpfe von Schwefelsäure entweichen, bei welcher aber weder Sieden noch Spritzen stattfindet. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegelinhalt in ein Becherglas, in welchem so viel Wasser ist, dass beim Eintragen keine Temperaturerhöhung stattfindet, filtrirt, wäscht anfangs mit kaltem nachher mit heissem Wasser, neutralisirt im Filtrat die meiste Säure mit Natron und fällt die Titansäure durch Kochen. Wenn viel Eisen vorhanden ist, fügt man vor dem Kochen wieder einige Tropfen Salpetersäure hinzu. Die so abgeschiedene Titansäure enthält gewöhnlich noch Schwefelsäure und muss mit etwas kohlensaurem Ammoniak gtglüht werden. Sie hat nach dem Glühen eine schwach gelbe Farbe, ist sie dunkler gefärbt, so ist Eisen mit gefallen und sie muss dann durch Schmelzen mit sauren schwefelsauren Alkalien wieder in Lösung gebracht und aus der mit Salpetersäure versetzten Lösung wieder durch Kochen gefällt werden. — Der beim Behandeln mit Schwefelsäure gebliebene Rückstand wird wie gewöhnlich mit kohlensauren Alkalien aufgeschlossen und das Filtrat von der abgeschiedenen Kieselsäure mit der Lösung aus welcher die Titansäure durch Kochen gefällt wurde vereinigt. — Bei der Untersuchung von Eisensorten auf Titanium oder Titansäure sucht man diese gewöhnlich in dem in Säuren unlöslichen Rückstand, allein auch in diesen Fällen wird ein grosser Theil der Titansäure gelöst. Man versetzt die saure Lösung mit so viel Ammoniak, dass ein kleiner bleibender Niederschlag von Eisenoxyd entsteht, filtrirt diesen ab und wäscht ihn aus. Er enthält alle Titansäure und Phosphorsäure und wird, wie oben beschrieben, wieder in Schwefelsäure gelöst und nach dem Abstumpfen der meisten Säure die Titansäure aus der stark verdünnten Lösung durch Kochen gefällt. (Chem. News. 1869, 3.)

Ueber die Auffindung des Schwefels durch das Spectroskop. Von G. Salet. — Die Flamme des an der Luft verbrennenden Schwefels giebt ein ununterbrochenes Spectrum, ebenso die des im Sauerstoff verbrennenden Wasserstoffs. Leitet man aber Schwefeldämpfe in die Wasserstoffflamme, so erhält man ein sehr schönes und complicirtes Spectrum, welches 1864 zuerst von Mulder beobachtet ist. Dieses Spectrum beobachtet man indess nicht in dem heissen Theil der Flamme, da wo der Sauerstoff eintritt, sondern nur in dem inneren, aus nahezu reinem und verhältnissmässig niedrig erhitztem Wasserstoff bestehenden Theil. Dieser Theil der Flamme lässt sich übrigens auch schon mit blossem Auge durch seine schöne blaue

Farbe erkennen. Kühlt man die schwefelhaltige Flamme ab, so tritt dieselbe Färbung an der abgekühlten Stelle auf. Das Spectrum des Schwefels besteht aus einer Menge glänzender und nahezu gleich weit von einander entfernter Linien im Grün und Blau. Nach dem Violett hin, gruppiren sich diese Linien zu Streifen und man beobachtet gleich anfänglich zwei oder drei solcher Streifen, in denen das Auge leicht zwei Hauptlinien unterscheiden kann.

Lässt man die aus einer gewöhnlichen Platinspitze brennende Flamme von reinem Wasserstoff über die Oberfläche von Schwefelsäure streichen, so färbt sich der abgekühlte Theil der Flamme prächtig blau mit einem Stich ins Violette. Das Spectrum dieser Flamme war dasselbe wie vorhin. Man kann daher annehmen, dass der Schwefel in der reducirenden Flamme in freiem Zustande abgeschieden ist. Leitet man Schwefelsäure-Dämpfe oder schweflige Säure in die Flamme, so färbt sich die Aehse dieser genau so wie bei dem Versuch mit Schwefeldämpfen. Dieselbe charakteristische blaue Farbe tritt auf, wenn man die Wasserstoffflamme gegen Krystalle von Glaubersalz, schwefelsaurem Ammoniak, Alaun, Gyps u. s. w. oder von schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen streichen lässt, jedoch nicht beim schwefelsaurem Baryt. Bei diesen Versuchen muss man daran denken, dass die blaue Färbung da auftritt, wo die Flamme mit dem verhältnissmässig kalten schwefelhaltigen Körper in Berührung ist; man muss deshalb bei den natriumhaltigen Substanzen den Theil der Flamme unter der gelben Natriumflamme beobachten und man muss häufig die mit der Flamme in Berührung befindliche Oberfläche wechseln, damit diese sich nicht zu stark erhitzt. — Wenn man Wasserstoff in einer Glocke verbrennt, beobachtet man häufig eine blaue Färbung an den Rändern der Flamme die man gewöhnlich den Verunreinigungen des Wasserstoffs zuschreibt. Man kann diese Färbung fast immer erhalten, wenn man die Wasserstoffflamme über die Oberfläche von Glasgefässen streichen lässt. Diese blaue Flamme zeigt das Spectrum des Schwefels, was nicht überraschend ist, wenn man bedenkt, dass das Glas Schwefel enthält, dass einige Sorten sich freiwillig mit schwefelsaurem Natron überziehen und dass nach den Versuchen von Gernez Schwefelsäure ganz allgemein in gewöhnlicher Luft vorkommt. Es ist sogar wahrscheinlich, dass der Schwefel an der Oberfläche von Glasgefässen hauptsächlich aus der Luft stammt, denn es lässt sich auf diese Weise leicht an allen Oberflächen, die längere Zeit dem Staub von Paris ausgesetzt sind, Schwefel nachweisen, während auf dem Lande diese blaue Färbung der Flamme viel seltener beobachtet werden kann Wegen dieser Verbreitung des Schwefels und wegen der Feinheit der Reaction muss man bei den Prüfungen auf Schwefel gewisse Vorsichtsmaassregeln beobachten. Der Verf. hat den Wasserstoff zu seinen Versuchen aus Zink und Salzsäure entwickelt und mit Kupfervitriol, Quecksilberchlorid und kaustischem Kali gereinigt. Die hauptsächlichsten Versuche wurden wiederholt mit Wasserstoff, der durch Electrolyse von verdünnter Salzsäure oder durch Einwirkung von Natriumamalgam auf dieselbe Säure bereitet war. Die Flamme desselben war fast unsichtbar, zeigte absolut keinen leuchtenden Kern und nahm, wenn man sie über reines Wasser streichen liess, durchaus keine Färbung an. (Compt. rend. 68, 404.)

Notiz über die Gegenwart von Glucosen im Runkelrüben-Rohzucker und den Raffinaden. Von Dubrunfaut. — Die meisten Sorten von Rohzucker und Raffinaden aus Runkelrüben enthalten ansehnliche Mengen von Traubenzucker oder ähnlichen, die alkalische Kupferlösung reducirenden Verunreinigungen. Der Gehalt der vom Verf. untersuchten Sorten an diesen Verunreinigungen schwankte zwischen 0,2 und 1,2 Proc., was für die Raffinaden, die man gewöhnlich für ganz reine Producte hält, sehr beträchtlich ist. (Compt. rend. 68, 546.)

Ueber einige Substitutionsproducte der Paraoxybenzoesäure und Anissäure.

Von Robert Peltzer von Narwa.

(Ann. Ch. Pharm. 146, 284.)

Verf. zieht zur Darstellung der Paraoxybenzoësäure das von Barth (diese Zeitschr. N. F. 2, 645) angegebene Verfahren den von andern Forschern vorgeschlagenen Methoden vor. — Bei längerem Stehen wässeriger Lösungen der Paraoxybenzoësäure scheiden sich zuweilen 2—3 Zoll lange, zu Büscheln vereinigte Säulen ab, welche durch parallele Gruppirung der kurzen Prismen, in welchen die Säuren gewöhnlich krystallisirt, entstehen.

1. *Chlorparaoxybenzoësäure.* Sie wurde dargestellt durch Einwirkung von Chlor auf paraoxybenzoësaures Silber; letzteres enthält stets, selbst wenn es mit Anwendung von überschüssigem Silber dargestellt wurde, freie Säure, von welcher es durch Ausziehen mit Aether zu befreien ist. Das bei 70° getrocknete, fein zerriebene Silbersalz wird in ein mit einem schwarzen Tuch umwickeltes und mit eingeriebenem Glasstöpsel verschlossenes Fläschchen gebracht und Chlor eingeleitet. Die eintretende Wärmeentwicklung darf nicht zu hoch werden; in Zwischenräumen von je einer Minute wird das Fläschchen mit dem Stöpsel verschlossen und heftig geschüttelt, bis kein Chlor mehr absorbirt wird. Aus der resultirenden strohgelben Masse wird die Säure mit Aether ausgezogen, nach dem Verdunsten desselben durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Heiss gesättigte Lösungen erstarren beim Erkalten zu einem steifen, blendend weissen Krystallbrei; verdünntere Lösungen scheiden seideglänzende, concentrisch oder baumartig gruppirte haarfeine Krystalle aus. — Die *Chlorparaoxybenzoësäure* $C_7H_5ClO_3$ löst sich leicht in Aether und Alkohol, in 272,5 Theilen kaltem Wasser. Sie schmilzt bei 187,5—188° und sublimirt in kleinen durchsichtigen Nadeln. Neutrale oder schwach saure Lösungen gaben mit Eisenchlorid einen rothbraunen Niederschlag.

2. *Jodsubstitutionsproducte der Paraoxybenzoësäure.* Sie wurden dargestellt durch gleichzeitige Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Paraoxybenzoësäure. Verf. wandte zuerst die der Gleichung

$$5C_7H_6O_3 + JO_3H + 2J_2 = 5C_7H_5JO_3 + 3H_2O$$

entsprechenden Verhältnisse an. Da jedoch dabei zweifach-gejodete Säure entstand, folglich ein Theil der Paraoxybenzoësäure unverändert blieb, wurden die der nach Gleichung

$$10C_7H_6O_3 + 3JO_3H + 6J_2 = 5C_7H_5JO_3 + 5C_7H_4J_2O_3 + 9H_2O$$

berechneten Mengen genommen. Die Säure wurde in einem mit aufstehendem Kühler verbundenen Kolben in heissem Wasser gelöst, Jod und Jodsäure fein gepulvert zugegeben, die Temperatur etwa 5 Minuten lang nah am Siedepunct erhalten, dann rasch filtrirt. Bijod-

paraoxybenzoësäure bleibt auf dem Filter, Monojodparaoxybenzoësäure, verunreinigt mit etwas Paraoxybenzoësäure, scheidet sich aus dem Filtrat aus. Die Monojodparabenzoësäure wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt; anfangs scheidet sie sich in Körnern ab, sobald sie nahezu rein ist, in kleinen glasglänzenden Nadeln.

Die lufttrockene *Monojodparaoxybenzoësäure* hat die Znsammensetzung $2C_7H_5JO_3 + H_2O$, das Krystallwasser entweicht bei 100°. Sie löst sich in 576 Thl. kaltem, weit leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether; aus ätherischer Lösnng krystallisirt sie in winzigen, zu ziemlich grossen Warzen gruppirten Nadeln. Sie schmilzt bei 160°, zersetzt sich bei 192°, während die Jodsalicylsäure erst bei 196° schmilzt; bei sehr vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie schon weit unter ihrem Schmelzpunct in seideglänzenden, bis 2 Linien langen Nadeln. Die wässerige Lösnng fällt Eisenchlorid schmutzigbraun. — Das *Natriumsalz* $C_7H_4JO_3Na + 6H_2O$ entsteht dnrch Zusatz der Säure zu einer heissen Sodalösung bis zur stark sauren Reaction, Ausschütteln der überschüssigen Säure mit Aether und starkes Eindunsten der Lösung in schönen, bis $1\frac{1}{2}$ Zoll langen, klinorhombischen, häufig concentrisch grnppirten, sehr leicht verwitternden Krystallen, deren Form an den Gyps von Montmartre crinnert. Es krystallisirt häufig erst bei längerem Stehen der Lösung über Schwefelsäure, reagirt sauer, löst sich sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol. — Ein zweites *Natriumsalz* $C_7H_3JO_3Na_2 + 5H_2O$ entsteht durch Eintragen der Sänre in überschüssige heisse Sodalösnng, Zusatz von viel Alkohol zu dieser Lösung, Abfiltriren vom ausgeschiedenen Natriumcarbonat und Verdampfen znr Trockne. Um die letzten Reste des Natriumcarbonats zu entfernen, zieht man mit viel absolutem Alkohol ans, löst den Verdampfungsrückstand der alkoholischen Lösung in wenig Wasser und lässt im Vacuum krystallisiren. Das Salz bildet sehr hygroscopische seideglänzende Nädelchen, die neutral reagiren, das Krystallwasser erst bei 130° verlieren. — *Baryumsalz* $(C_7H_4JO_3)_2Ba + 7H_2O$; erhalten aus Baryumcarbonat und der freien Säure, krystallisirt in 2 Linien langen, durchsichtigen, seideglänzenden rhombischen Tafeln, deren prismatische Kanten abgestumpft sind, beim starken Eindunsten in der Wärme in Rosetten; ist bei 100° wasserfrei. Ueberschüssiges Barynmcarbonat bildet kein baryumreicheres Salz. — Das *Silbersalz* $C_7H_4JO_3Ag$ ist ein weisser, pnlveriger Niederschlag, kaum in Wasser, leicht in Ammoniak löslich; färbt sich beim Trocknen braun, verpufft beim Erhitzen. — Verschiedene Bleisalze, die Verf. dnrch Znsatz von viel oder wenig Bleiacetat zu kalten oder heissen Lösungen der Sänre erhielt, hatten keinen zu einer einfachen Formel stimmenden Bleigehalt.

Die *Bijodparaoxybenzoësäure* $C_7H_4J_2O_3$ ist leicht zu reinigen, indem man sie mehrmals mit Wasser auskocht, in Sodalösnng löst, mit Salzsäure fällt, dann in starkem Alkohol löst und diese Lösung nach dem Entfärben mit Thierkohle mit Wasser bis zur Trübung

vermischt; beim Erkalten scheidet sie sich in kleinen farblosen Nadeln aus. Sie löst sich fast nicht in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether; zersetzt sich, ohne vorher zu schmelzen und kann nicht sublimirt werden. — Ihre beiden *Natriumsalze* werden entsprechend denen der Monojodparaoxybenzoësäure erhalten. Das Salz $C_7H_3J_2O_3Na + 7H_2O$ ist leicht löslich in Wasser, krystallisirt in halbzolllangen, zu Quasten vereinigten, zarten, irisirenden, leicht verwitternden Nadeln. Das Salz $C_7H_2J_2O_3Na_2 + 6H_2O$ bildet in Wasser leicht lösliche, luftbeständige, durchsichtige rhombische Tafeln. — Das *Baryumsalz* $C_7H_2J_2O_3Ba$ entsteht bei längerem Kochen der Säure mit Baryumcarbonat und viel Wasser durch Zusatz von viel Alkohol zu der filtrirten Lösung als gelatinöser Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen ein sehr lockeres, weisses, leicht in Wasser lösliches Pulver darstellt. Das *Calciumsalz* $C_7H_2J_2O_3Ca + 2H_2O$ wird erhalten durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat, krystallisirt aus concentrirter Lösung in perlmutterglänzenden, auch in kaltem Wasser leicht löslichen Blättchen. — Aus den beiden Natriumsalzen werden zwei entsprechend zusammengesetzte *Silbersalze* erhalten; das Salz $C_7H_3J_2O_3Ag$ ist weiss, das Salz $C_7H_2J_2O_3Ag_2$ gelb. Beide bilden flockige, eiweissartige Niederschläge, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak, im Licht leicht dunkelnd; trocken erhitzt blähen sie sich schnell auf und verpuffen dann sehr heftig. — Das *Bleisalz* $C_7H_2J_2O_3Pb$ ist ein voluminöser Niederschlag, unter Freiwerden von Essigsäure entstehend, wenn eine Lösung des Natriumsalzes $C_7H_3J_2O_3Na$ mit Bleiacetat versetzt wird; beim Erhitzen bläht es sich ähnlich wie Quecksilberrhodanür auf.

Natriumamalgam verwandelt *Mono-* und *Dijodparaoxybenzoësäure* leicht wieder in Paraoxybenzoësäure (Schmelzp. 209—210°). — Bei den beiden Säuren lässt sich die Carius'sche Methode der Jodbestimmung nicht anwenden, indem neben Jodsilber stets ein rothes, explosives Silbersalz entsteht, welches während viertägigem Erhitzen mit Salpetersäure und Kaliumbichromat auf 185° nicht zerstört wird. — Beim Schmelzen der Dijodparaoxybenzoësäure mit dem fünffachen Gewicht Soda und etwas Wasser findet erst bei 200° Einwirkung statt, die jedoch selbst dann unvollständig ist; Zutritt der Luft färbt die Schmelze kirschroth. — *Monojodanissäure* $C_8H_7JO_3$ stellt Verf. dar durch 6stündiges Erhitzen von je 4 Grm. Anissäure mit den der Gleichung

$$5C_8H_8O_3 + JO_3H + 2J_2 = 5C_8H_7JO_3 + 3H_2O$$

entsprechenden Mengen von Jod und Jodsäure auf 145—150°. Nach Beendigung der Reaction zeigt sich in den Röhren starker Druck und ein an Nitrobenzol erinnernder Geruch; der krystallisirte Antheil des Products enthält ausser Anissäure, welche durch kochendes Wasser auszuziehen ist, Monojodanissäure und einen nicht sauren Körper. Die Monojodanissäure wird durch heisse Sodalösung ausgezogen, die genau neutralisirte Lösung mit Chlorbaryum gefällt und das Baryumsalz so oft aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bis die daraus abgeschie-

dene Säure den constanten Schmelzpunct 234,5° zeigt. — Die Säure ist in kochendem Wasser kaum löslich, löst sich in 165 Thl. Aether von gewöhnlicher Temperatur, etwas leicher in kochendem Aether und in Alkohol, krystallisirt aus den letztern in bis zu 3 Linien langen glasglänzenden Nadeln. Sie sublimirt schon unterhalb des Schmelzpuncts in perlmutterglänzenden Blättchen. — Es bleibt zweifelhaft, ob diese Säure identisch ist mit der von Griess (Ann. Ch. Pharm. 117, 54) aus Diazoanis-Amidoanissäure dargestellten Jodanissäure.

Verf. hat einige Salze untersucht. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt aus concentrirter Lösung in kleinen, zu harten Warzen vereinigten Nadeln, die bei 100° Ammoniak verlieren. — Das *Natriumsalz* $C_8H_6JO_3Na + 2H_2O$ krystallisirt im Vacuum in weissen, trüben concentrisch gruppirten Nadeln. — Das *Baryumsalz* $(C_8H_6JO_3)_2Ba + 3H_2O$ bildet oft mehrere Linien lange glasglänzende Prismen. — Das *Calciumsalz* $(C_8H_6JO_3)_2Ca + 3H_2O$, dem Baryumsalz analog dargestellt, ist in Wasser etwas löslicher als das letztere, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. — Das *Bleisalz* $(C_8H_6JO_3)_2Pb$ (bei 100°) ist ein käsiger, beim Kochen zusammenballender Niederschlag. — Das *Silbersalz* $C_8H_6JO_3Ag$ krystallisirt aus kochendem Wasser in mikrokrystallinischen, am Licht schnell dunkelnden Blättchen; schmilzt beim Erhitzen. — Das Kupfer- und Eisensalz sind braune, in Wasser unlösliche Niederschläge.

Ueber die Gummisäure und deren Verbindungen.

Von Dr. G. Felsko aus Riga.

(Ann. Ch. Pharm. 149, 356.)

Verf. hat die von Reichardt (Ann. Ch. Ph. 127, 297) entdeckte Gummisäure weiter untersucht. Als Verf. das von Reichardt bei der Reduktion des Traubenzuckers angewandte Kupferacetat durch Kupferchlorid ersetzte und dabei mit concentrirten Lösungen arbeitete, bildete sich fast ausschliesslich Oxalsäure; Verf. kehrte daher zu Reichardt's Darstellungsmethode zurück. Als *Gummisäurehydrat* bezeichnet Verf. die syrupdicke hellgelbe Flüssigkeit, die beim Verdunsten einer Gummisäurelösung über Chlorcalcium zurückbleibt; eine Analyse ergab die Zusammensetzung $C_6H_{14}O_{19}$[1]), welche Verf. als $3HO,C_6H_5O_{10} + 6HO$ entsprechend betrachtet. Die Säure schmeckt intensiv sauer, analog der Weinsäure; entwickelt bei ungefähr 120° C. saure, brenzliche Dämpfe, später unter Verkohlung den Geruch nach verbrennenden Kohlehydraten; mischt sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen; dreht die Polarisationsebene schwach nach links. Chlorcalcium fällt Lösungen der Säure erst nach der Neutralisation; der Niederschlag ist in Essigsäure leicht, in Ammoniak nicht löslich; Kalkwasser fällt die Säure direct. Eisenchlorid fällt die

1) C = 6; u. s. w.

Säure und deren lösliche Salze nicht, Alkoholzusatz bringt einen gelbbräunlichen Niederschlag hervor. Platin- und Silberlösungen werden durch die Säure leicht reducirt. *Gummisäureanhydrid* $C_6H_5O_{10}$ scheidet sich aus dem vorgenannten Syrup nach oft langem Stehen in rhombischen Prismen ab. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, die Reaktionen sind denen der Gummisäure gleich. Die Lösung ist linksdrehend, die Ablenkung wächst bei längerem Stehen etwas, bleibt dann constant. Unter 110° entweicht kein Wasser, zwischen 110 und 120° treten saure brenzliche Dämpfe auf, bei 140 bis 150° schmilzt die Masse, bei 160 bis 190° schwärzt sie sich, fortwährend unter Zunahme der brenzlichen Dämpfe.

Von noch nicht beschriebenen Salzen hat Verf. folgende dargestellt: $3KO,C_6H_5O_{10} + 3HO$ mikroskopische, verästelte Krystallgruppen beim Verdunsten der mit Kaliumcarbonat gesättigten Lösung der Säure erhalten; leicht löslich in Wasser; Alkohol fällt es allmälig krystallinisch. $2KO,C_6H_5O_{10} + 5HO$; zu dem vorigen Salz wird soviel Säure gesetzt, als dasselbe bereits enthält; allmälig scheiden sich weisse sauer reagirende Krystalle ab; leicht löslich in Wasser, wird durch Alkohol leichter krystallinisch gefällt. Bei 93° entweicht 1HO, höhere Temperatur zersetzt das Salz, zuletzt war der Geruch verbrennender Kohlenhydrate stark bemerkbar. $3NaO,C_6H_5O_{10} + 2HO$ und $2NaO,HO,C_6H_5O_{10}$ krystallisiren schwieriger als die Krystallverbindungen, weniger leicht durch Alkohol fällbar. $KO,NaO, HO,C_6H_5O_{10}$; gleiche Quantitäten der Säure werden durch Kali und Natron neutralisirt, die Lösungen gemischt; körnige oder blättrige Krystalle. — $2LO,C_6H_5O_{10} + 5HO$ dem entsprechenden Kaliumsalz analog dargestellt; ein krystallisirtes Salz mit 3LO war nicht zu erhalten. Körnige, meist reguläre, in Wasser leicht lösliche Krystalle. — $3NH_4O,C_6H_5O_{10} + 4HO$, feine büschelförmige Krystallnadeln, und $2NH_4O,HO,C_6H_5O_{10} + 5HO$, verhältnissmässig leicht krystallisirende, meist büschelförmig vereinigte Nadeln, sind beide sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Von den vorstehend genannten Salzen fällen diejenigen mit 3MO Chlorcalcium direct, diejenigen mit 2MO dagegen erst nach Zusatz von Ammoniak. $3BaO,C_6H_5O_{10} + 6HO$ fällt aus ammoniakalischer Lösung die Säure durch Chlorbaryum, löslich in Essig-, Salz- und Salpetersäure, wenig in heissem Wasser und Chlorammonium, verliert bei 110° 2HO. — Aus neutraler oder sehr schwach essigsaurer Lösung erhielt Reichardt (a. a. O.) das Salz $2BaO,HO,C_6H_5O_{10}$. Den Baryumsalzen analog werden die nachfolgenden Salze gewonnen: $3CaO,C_6H_5O_{10}$, löslich in Essig- und Mineralsäuren. *Magnesiasalze* scheinen langsam zu krystallisiren. *Thonerdesalze* werden durch die Säure und löslichen Salze nicht gefällt — *Mangansulfat* fällt die neutralen Salze; Eisenoxyd- und Chromoxydsalze fällen sie nicht. — $3CaO,C_6H_5O_{10} + 2HO$, rother, flockiger Niezerschlag, unlöslich in Essigsäure. — $2NiO,HO,C_6H_5O_{10} + 2HO$, graugelber Niederschlag, nur in den Lösungen der neutralen Salze entstehend, löslich im Uebermass von Essigsäure. — $3ZnO,C_6H_5O_{10}$, voluminöser

Niederschlag, löslich in überschüssigem Zinksulfat — $3CdO,C_6H_5O_{10} + 2HO$ braungelber voluminöser Niederschlag, schwer löslich in Essigsäure. — $3CuO,C_6H_5O_{10} + 5HO$, Kupfersulfat fällt nur aus neutralen Salzen einen flockigen, grünen Niederschlag, löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels. — $3PbO,C_6H_5O_{10} + 5HO$, gelblicher voluminöser Niederschlag. — $3SnO,C_6H_5O_{10}$, gelbe, flockige Fällung, durch Zinnchlorür in saurer wie neutraler gummisaurer Alkalilösung entstehend, unlöslich in Essigsäure. — Zinnchlorid fällt die Salze nicht. — *Wismuthnitrat* fällt aus neutralen Salzen einen in Essigsäure unlöslichen, flockigen, bräunlichen Niederschlag. — $U_2O_3,C_6H_5O_{10} + 6HO$, flockiger, gelblicher Niederschlag, unlöslich in Essigsäure; saure Salze geben nur eine geringe Fällung. — $2HgO,HO,C_6H_5O_{10} + 6HO$, gelber flockiger Niederschlag, durch Quecksilbernitrat in der Lösung der freien Säure entstehend. — $2AgO,C_6H_5O_{10}$ [1]) ist von Reichardt (a. a. O.) erhalten. — $3AgO,C_6H_5O_{10}$, gelber, flockiger, sehr leicht sich reducirender Niederschlag, der aus neutralen gummisauren Alkalien erhalten wird. $3AgO,C_6H_5O_{10} + 5HO$, weisser flockiger Niederschlag, bei Anwendung des Ammoniaksalzes $2NH_4O,HO,C_6H_5O_{10} + 5HO$ erhalten. — $2AgO,C_6H_5O_{10} + 4HO$, weisser Niederschlag, bei Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung der freien Säure entstehend; verpufft lebhaft beim Verbrennen.

Zur vorstehenden Arbeit fügt E. Reichardt, in dessen Laboratorium dieselbe gemacht ist, in einer Nachschrift hinzu, dass er die bereits seit längerer Zeit fertige Arbeit bisher nicht veröffentlicht habe, weil er mit weiteren Versuchen beweisen zu können glaubte, „dass die Formel der Gummisäure nicht $C_6H_5O_{10}$ oder $C_6H_5O_{13}$, sondern $C_6H_4O_{10}$ und jetzt $C_6H_7O_{13}$ sei." Zur Mittheilung der einstweilen vorliegenden Thatsachen sehe er sich aber veranlasst durch den Umstand, dass auch Claus Untersuchungen über die Oxydationsproducte des Traubenzuckers veröffentlicht hat. Claus (Ann. Ch. Pharm. 147, 114) hält die Gummisäure für *Oxymalonsäure* $C_3H_4O_5$ ($C = 12$; u. s. w.) und hat diese Annahme gestützt durch Darstellung eines Baryum- und Calciumsalzes, deren Metallgehalt dem der betreffenden oxymalonsauren Salze entspricht.

---

1) Dieses Salz und das Baryumsalz $2BaO,HO,C_6H_5O_{10}$ sind die einzigen, von welchen Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen mitgetheilt sind. Bei allen übrigen Salzen hat Verf. nur den Metallgehalt bestimmt und aus diesem die ganze Formel des Salzes berechnet. Eine directe Bestimmung des Krystallwassers ist auch bei krystallisirten Salzen nicht ausgeführt. L.

Ueber Nitrooxyphenylschwefelsäure und Dichloroxyphenylschwefelsäure.

Von H. Kolbe und F. Gauhe.

(Ann. Ch. Pharm. 147, 71.)

Zu den Versuchen der Verf. diente das wasserfreie trockne Kaliumsalz der Oxyphenylschwefelsäure (Phenolsulfosäure), welches unmittelbar aus dem Rohproduct dargestellt wurde, welches man durch mehrstündiges Erhitzen einer Mischung gleicher Gewichtstheile englischer Schwefelsäure und krystallisirten Phenols auf 100° erhält, dasselbe bildet nach dem Erkalten eine feste krystallinische Masse. Nicht zu verwenden war das Kaliumsalz, welches aus dem Bleisalz der bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten rohen flüssigen Phenolsulfosäure dargestellt war.

Nitrophenolsulfosäure. 1 Thl. fein gepulvertes phenolsulfosaures Kalium wird mit 1 Thl. Salpeter innig gemischt, das Gemisch in einer geräumigen Schale mit einer Mischung aus 1 Thl. englischer Schwefelsäure und 5 Thl. Wasser gut durchgerührt und so lange erhitzt, bis eine Gasentwicklung eintritt; das Feuer wird dann entfernt und die Reaction beendigt sich in kurzer Zeit von selbst, ohne dass viel Untersalpetersäuredämpfe auftreten. Von Anfang an scheiden sich gelbe Krystalle von nitrophenolsaurem Kalium aus, welche schliesslich das Ganze in eine gelbe breiige Masse verwandeln. Dieses Salz ist in Wasser viel weniger löslich als Salpeter und Kaliumsulfat, wird daher — nach Entfernung des beigemengten öligen Nitrophenols durch absoluten Alkohol oder Aether — durch wiederholtes Umkrystallisiren leicht rein erhalten. — Die angegebenen Verhältnisse geben die günstigste Ausbeute, obwohl dabei doppelt soviel Salpeter angewandt ist, als die theoretische Berechnung verlangt.

Nitrophenolsulfosaures Kalium $C_6H_4(NO_2)SO_4K$; leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösliche sternförmig gruppirte Nadeln. — Die *Nitrophenolsulfosäure* wird durch Behandeln des Kaliumsalzes mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol erhalten. Nach dem Verdampfen des Alkohols, zuletzt im Vacuum, scheidet sie sich in farblosen, kurzen, wetzsteinförmigen, an der Luft sehr zerfliesslichen Krystallen ab. Schwefelammonium verwandelt sie in eine schwer krystallisirbare, beim Abdampfen an der Luft unter theilweiser Zersetzung sich braunroth färbenden Substanz, wahrscheinlich die entsprechende Amidosäure.

Die Nitrophenolsulfosäure bildet, wie die Salicylsäure und Milchsäure, Salze, in welchen entweder 1 oder 2 At. Wasserstoff in 1 Mol. der Säure durch Metall vertreten sind; erstere krystallisiren aus sauren, letztere aus neutralen oder alkalischen Lösungen. — *Ammoniaksalz* $C_6H_3(NO_2)SO_4(NH_4)_2$; in Wasser leicht löslich, krystallisirt in bräunlich gelben Prismen beim Eindampfen einer mit Ammoniak übersättigten

Lösnng der Säure. — *Baryumsalz* $C_6H_3(NO_2)SO_4Ba$; entsteht aus der freien Säure sowohl durch Kochen mit Baryumcarbonat, als auch durch Neutralisiren mit Baryumhydrat und Fällen des überschüssigen Baryums durch Kohlensäure. Kleine, undentliche, orangerothe Krystalle, die bei 100° noch 2 Mol. Krystallwasser enthalten, bei 170 bis 180° wasserfrei werden. — *Kupfersalz* $[C_6H_4(NO_2)SO_4]_2Cu$; erhalten durch Erhitzen von gefälltem Kupferoxyd mit überschüssiger Säure, bleibt es beim Eindampfen als gelbgrüne, schwer und undeutlich krystallisirende Masse zurück. *Bleisalz* $[C_6H_4(NO_2)SO_4]_2Pb$; kurze, dicke, gelbe Nadeln, erhalten durch überschüssige Säure und Bleicarbonat; wird beim Eindampfen leicht basisch.

Dichlorphenolsulfosäure. 10 Thl. phenolsulfosaures Kalium werden mit 3 Thl. chlorsaurem Kalium innig gemengt, dazu unter Umrühren 22 Thl. rohe käufliche Salzsäure gegossen. Aus der von selbst eintretenden Reaction, welche, wenn sie zu lebhaft wird, durch Abkühlen zu mässigen ist, resultirt eine breiartige Krystallmasse, die von der Mutterlauge möglichst befreit, zur Entfernung beigemengter Chlorphenylsäuren mit etwas absolutem Alkohol oder Aether gewaschen und mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Die erste Mutterlauge giebt beim Eindampfen eine zweite Krystallisation. — Das so erhaltene *dichlorphenolsulfosaure Kalium* $C_6H_3Cl_2SO_4K$ krystallisirt in weissen glänzenden Schuppen, leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich. Die *Dichlorphenolsulfosäure*, dargestellt entsprechend der Nitrophenolsulfosäure, krystallisirt im Vacuum über Schwefelsäure in farblosen, leicht zerfliesslichen, rhombischen Tafeln oder Säulen. — Ein *Baryumsalz* $C_6H_2Cl_2SO_4Ba + 2H_2O$ (bei 100°) entsteht durch Kochen der freien Säure mit Barytwasser und Fällen des überschüssigen Baryums durch Kohlensäure, setzt sich aus der durch Eindampfen hinreichend concentrirten Flüssigkeit in weissen Krystallkrusten ab.

Ueber eine neue, durch trockene Destillation der Weinsäure entstehende Säure.

Von J. Wislicenus und V. Stadnicki.

(Ann. Ch. Pharm. 146, 306.)

Bei jeder trocknen Destillation der Weinsäure entstehen geringe Mengen — höchstens 0,12 Proc. der angewandten Weinsäure — einer Säure $C_7H_8O_3$, welche die Verf. *Pyrotritarsäure* nennen. Die Ausbeute ist am besten bei ziemlich schnell geleiteter Zersetzung der Weinsäure, geringer bei stark verlangsamter oder auch bei allzu schneller Destillation; in letzterem Fall entstehen auch kaum Spuren von Pyrotraubensäure und Pyroweinsäure, sondern statt deren in Wasser unlösliche brenzliche Oele. Zur Abscheidung der Pyrotritarsäure werden die zwischen 120 und 180° übergehenden Antheile des Gesammt-

destillats oftmals fractionirt; man erhält so nach und nach zwischen 160 nnd 170° fast reine Pyrotraubensänre, und eine Reihe von allmälig geringer werdenden Fractionen zwischen 180 nnd 210°, welche theilweise schon beim Erkalten Nadeln von Pyrotritarsäure ausscheiden, daneben Pyroweinsäureanhydrid enthalten. Beim Kochen mit Wasser geht letzteres in Pyroweinsäure über nnd die ganzen höher siedenden Fractionen lösen sich bis auf geringe Mengen brenzlicher Oele. Man filtrirt heiss durch genässte Filter; beim Erkalten scheidet sich die Pyrotritarsäure in äusserst dünnen, gelblichen Nadeln aus, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle zu reinigen sind; die Mutterlaugen enthalten grosse Mengen von Pyroweinsäure.

Die *Pyrotritarsäure* bildet dünne, glasglänzende Nadeln, löst sich in etwa 400 Thl. kochendem Wasser, weit schwieriger in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und sehr leicht in Aether; beim Verdunsten des letzteren krystallisirt sie in kurzen dicken Säulen; die Lösnngen reagiren sauer. Sie schmilzt bei 134,5°; sublimirt nnter ihrem Schmelzpnnct in feinen Nadeln, lässt sich mit Wasserdampf überdestilliren; ihr Dampf reizt zum Husten. — Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich, das Bleisalz und Silbersalz sind in Wasser fast nnlöslich und werden allmälig krystallinisch. Der Bleigehalt des Bleisalzes war schwankend. Das *Silbersalz* $C_7H_7O_3Ag$ schwärzt sich leicht am Licht, verbrennt mit fast explosiver Heftigkeit. — Aus Lösungen, welche auf 1 Mol. Natriumhydrat 2 Mol. der Säure, das Moleculargewicht der Formel $C_7H_8O_3$ entsprechend angenommen, enthalten, krystallisirt die Hälfte der Säure unverändert aus, die andere als neutral reagirendes Natrinmsalz; ein saures Salz existirt demnach nicht.

Beim Erhitzen der Pyrotritarsäure mit überschüssigem Chloracetyl auf 140° wird die Sänre nicht verändert. — Ueberschüssiges Phosphorsnperchlorid führt die Pyrotritarsäure in ein Chlorid über, welches dnrch Zersetzung mit Wasser wieder unveränderte Pyrotritarsäure liefert. Behandlnng mit Natriumamalgam verändert die Sänre nicht. — Die Verf. halten die Pyrotritarsäure vorläufig für eine Ketonsäure.

Die Bildung derselben kann nach der Gleichnng

$$3C_4H_6O_6 = C_7H_8O_3 + 5CO_2 + 5H_2O$$

erfolgen. — Beim Erhitzen von Finckh's pyrotraubensaurem Baryum $C_9H_{10}O_{10}Ba_2$ (Ann. Ch. Pharm. 122, 182), für sich oder mit etwas Barynmhydrat auf 150—225°, entsteht keine Pyrotritarsäure; sie bildet sich ferner nicht bei trockner Destillation der syrupförmigen Pyrotraubensäure; beim Erhitzen von destillirbarer Pyrotraubensäure mit Pyroweinsäureanhydrid auf 250°; und endlich nicht beim Dnrchleiten eines Gemisches der Dämpfe der beiden letztern Köiper oder der Pyrotraubensäure allein durch auf 250—300° erhitzte Röhren.

Beiträge zur Kenntniss der Citronsäure.

Von Hermann Kämmerer.

(Ann. Ch. Pharm. 148, 294.)

Das *Natriumsalz* $2 C_6H_5O_7Na_3 + 11 H_2O$ wird zuweilen anstatt in den bekannten wohlausgebildeten Krystallen in weichen, concentrisch gruppirten, seideartigen Nadeln erhalten. — Das direct nach der Fällung nicht deutlich krystallinische *Calciumsalz* $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4 H_2O$ geht bei längerem Erhitzen mit viel Wasser auf dem Wasserbad in mikroskopische durchsichtige Nadeln über. — Von dem amorphen *Baryumsalz* $(C_6H_5O_7)_2Ba_3 + 7 H_2O$ wird allgemein angenommen, es verändere sich durch Erwärmen nicht. Erwärmt man das Salz auf dem Wasserbad mit viel Wasser, am besten eine kleine Menge in einem kleinen Gefäss, so geht es nach mehreren Stunden in mikroskopische, sehr gleichförmige dünne, häufig concentrisch gruppirte Nadeln $(C_6H_5O_7)_2Ba_3 + 5 H_2O$ über. Wenn man dieses Salz wiederholt längere Zeit mit einer grösseren Menge Wasser auf dem Wasserbad, oder besser noch, wenn man eines der beiden vorgenannten Salze mit etwa dem achtfachen Volum Wasser im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 120° erhitzt, bilden sich mikroskopische, sehr gut ausgebildete, äusserst characteristische klinorhombische Säulen von der Formel $(C_6H_5O_7)_4Ba_6 + 7 H_2O$[1]; die Flüssigkeiten, aus denen sich dieses Salz abgeschieden hat, reagiren nach dem Versuch eben so neutral wie vorher. Wegen seiner characteristischen Form hält Verf. dieses Salz für das beste Mittel zur Erkennung kleiner Mengen Citronsäure neben anderen Fruchtsäuren, wie z. B. in Pflanzensäften. Man fällt aus diesen zuerst Kalk und Magnesia durch kohlensaures Ammoniak, versetzt das Filtrat nach dem Verjagen des überschüssigen kohlensauren Ammoniaks mit Chlorbaryum und erhitzt den erhaltenen Niederschlag mit Wasser auf 130°. Die kleinsten Mengen Citronsäure können dann durch das Mikroskop an der characteristischen Form des Salzes erkannt werden. Leicht kann auch eine geringe Verunreinigung der Aconitsäure mit Citronsäure erkannt werden, indem aconitsaures Baryum amorph oder unerkennbar krystallinisch bleibt. — Das citronsaure Salz ist in Wasser unlöslich, verliert bei 100° nicht an Gewicht, erträgt 250° ohne zersetzt zu werden, fängt bei 280° an in aconitsaures Baryum überzugehen, und verwandelt sich bei 300° vollständig in letzteres. Wird das aconitsaure Salz längere Zeit auf 300° erhitzt, so riecht es nach den Destillationsproducten der Citronsäure, färbt sich gelblich und enthält viel Baryumcarbonat. — Das Baryumsalz $(C_6H_5O_7)_4Ba_6 + 7 H_2O$ entspricht in seiner Zusammensetzung dem sogenannten „$2^1/_2$ basischen citronsauren Baryt" von Heldt und Berzelius, dessen Formel $(C_6H_5O_7)_4Ba_5H_2 + 7 H_2O$

1) Bei Anwendung von Natriumcitrat und essigsaurem Baryum als Fällungsmittel statt des Chlorbaryums ist die Umwandlung in dies neue Salz gewöhnlich schon nach zwei Stunden beendet und das Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr ganz überflüssig.

geschrieben werden kann. Es gelang indess dem Verf. nicht, letzteres Salz nach den von Heldt angegebenen Methoden zu erhalten. Dagegen erhielt er es durch Vermischen von Baryumacetat mit Citronsäure und Digeriren des Niederschlags auf dem Wasserbad; ferner indem er neutrales citronsaures Baryum in Essigsäure auflöste und auf dem Wasserbad mehrere Male auf ein kleines Volum eindampfte bis zur Verjagung der meisten Essigsäure. Die mikroskopischen klinorhombischen Prismen sind weit weniger characteristisch als die des vorher beschriebenen Salzes. Das Salz ist bei 220° wasserfrei, bei 235° in aconitsaures Salz verwandelt. — Das *Strontiumsalz* $(C_6H_5O_7)_2Sr_3 + 5H_2O$, dargestellt aus dem Natriumsalz und Chlorstrontium, erscheint nach längerem Erhitzen mit viel Wasser auf dem Wasserbad oder im zugeschmolzenen Rohr theils in undeutlichen Nadeln, theils in anscheinend amorphen Klümpchen. — Bei längerem Erhitzen von Citronsäure (1 Mol.) mit einer Lösung von essigsaurem Strontium (1, $1^1/_2$ oder 2 Mol.) geht der anfangs amorphe Niederschlag in mikroskopische klinorhombische Tafeln von der Zusammensetzung $2C_6H_4O_7Sr_2 + (C_6H_5O_7)_2Sr_3 + 11H_2O = (C_6H_4O_7)_4Sr_7H_2 + 11H_2O$ über. Dieselbe Zusammensetzung zeigt der in mikroskopischen Prismen krystallisirte Rückstand, der nach mehrstündigem Behandeln des letzteren Salzes mit concentrirter Essigsäure auf dem Wasserbad ungelöst bleibt. Beim Einengen der essigsauren Lösung scheidet sich ein anscheinend amorphes Salz $2(C_6H_4O_7)_4Sr_7H_2 + 5H_2O$ aus. Das Krystallwasser wurde bei 230° ausgetrieben.

Mischt man wässerige Lösungen von citronsaurem Natrium und schwefelsaurem Kupfer im Verhältniss der Formeln $C_6H_5O_7Na_3$ zu $1^1/_2SO_4Cu$, so entsteht weder in der Kälte, noch in der Wärme, noch beim Eindampfen ein Niederschlag. Nimmt man jedoch das Verhältniss von $C_6H_5O_7Na_3$ zu $2SO_4Cu$, so entsteht beim Erwärmen sofort, in der Kälte nach einiger Zeit oder sehr rasch durch Reiben der Gefässwände ein Niederschlag. Giesst man eine heisse Lösung von citronsaurem Natrium in eine heisse Lösung von Kupfersulfat, so tritt sogleich oder nach einigem Reiben mit dem Glasstab eine Fällung ein, wenn nur die Menge des Natriumsalzes das oben angegebene Verhältniss nicht überschreitet. Giesst man aber umgekehrt eine heisse Lösung von Kupfersulfat in eine heisse Lösung von Natriumcitrat, so entsteht erst ein Niederschlag, wenn $2SO_4Cu$ auf $C_6H_5O_7Na_3$ zugesetzt sind. Das Salz hat die Zusammensetzung $2C_6H_4O_7Cu_2 + 5H_2O$, verliert bei 100° 3 Mol., bei 160° den Rest des Krystallwassers, zersetzt sich bei dieser Temperatur leicht unter Verpuffung. — Dasselbe Salz entsteht beim Erhitzen von essigsaurem Kupfer (2 Mol.) mit Citronsäure (1 Mol.) im Rohre auf 100°, bildet sich also dabei in einer freie Essigsäure enthaltenden Lösung. Die Lösung enthält nach einigen Stunden nur noch Spuren von Kupfer. Am einfachsten erhält man es durch Erhitzen wässeriger Lösungen von Kupfersulfat (2 Mol.), Kaliumacetat (4 Mol.) und Citronsäure (1 Mol.).

Aus wässeriger Lösung von Bleiacetat ($1^1/_2$ Mol.) fällt Citron-

säure (1 Mol.) in der Kälte einen amorphen Niederschlag, der bei mehrstündiger Digestion auf dem Wasserbad sich in klinorhombische Säulen mit abgestumpften Endflächen verwandelt. Die nämlichen Krystalle entstehen, wenn der aus Natriumcitrat oder Citronsäure und Bleiacetat erhaltene Niederschlag vor dem Auswaschen mit Wasser oder besser mit concentrirter Essigsäure digerirt wird. Das Salz ist $(C_6H_5O_7)_2Pb_3 + 3H_2O$, wird bei 175° wasserfrei. — Erhitzt man den aus Natriumcitrat und Bleiacetat entstehenden amorphen Niederschlag nach dem Auswaschen im Rohre mit Wasser auf 120°, so zerlegt er sich in ein lösliches saures und ein als geschmolzene Masse sich abscheidendes basisches Salz. — Heldt's *citronsaures Zink* erhält man am leichtesten durch Vermischen von $C_6H_5O_7Na_3$ mit $1\frac{1}{2}$ SO_4Zn, Eindampfen der Lösung zur Trockne und Auswaschen der Salzmasse bis zur Entfernung aller Schwefelsäure. Der durch Erhitzen von Zinkacetat mit Citronsäure entstehende schleimige Niederschlag wird beim Erhitzen mit Wasser nicht krystallinisch. — Giesst man eine heisse Lösung von Natriumcitrat in eine heisse Lösung von Cadmiumsulfat, so entsteht eine anfangs wieder verschwindende Fällung, die bleibend wird, wenn $C_6H_5O_7Na_3$ zu $1\frac{1}{2}$ SO_4Cd zugesetzt ist; der anfangs amorphe Niederschlag schmilzt rasch zu einer weichen Masse, die bei mehrstündigem Erhitzen mit der Mutterlauge auf dem Wasserbade zu in kaltem Wasser unlöslichen, dicken Prismen $2(C_6H_5O_7)_2Cd_3 + H_2O$ zerfällt, die bei 210° wasserfrei werden. — Aus kalten Lösungen von $C_6H_5O_7Na_3$ und $1\frac{1}{2}$ SO_4Cd scheidet sich ein amorpher Niederschlag ab, der beim Reiben mit dem Glasstab sehr rasch, beim Stehen mit der Mutterlauge oder viel Wasser in einem Tag sich in rhombische, etwas verzerrte Prismen $(C_6H_5O_7)_2Cd_3 + 10H_2O$ verwandelt, die bei 150° die Zusammensetzung des vorigen Salzes zeigen. Das amorphe Salz schmilzt beim Erhitzen mit Wasser, das krystallinisch gewordene nicht. Beim Einengen des Filtrats des in der Kälte gefällten Salzes auf dem Wasserbad erhält man theils mikroskopische Nadeln, theils eben solche klinorhombische Prismen, die dem Salz $(C_6H_5O_7)_4Ba_6 + 7H_2O$ täuschend ähnlich sind. — Durch Digestion von Citronsäurelösung in der Siedhitze mit überschüssigem Magnesiumcarbonat und Abdampfen der filtrirten Lösung auf dem Wasserbad bis zur Trockne erhielt der Verf. eine sich hart an die Gefässwände ansetzende Salzmasse $(C_6H_4O_7)_3Mg_5H_2 + 8H_2O = (C_6H_5O_7)_2Mg_3 + C_6H_4O_7Mg_2 + 8H_2O$, welche bei 175° wasserfrei ist. — Mischt man concentrirte Lösungen von $C_6H_5O_7Na_3$ und $2SO_4Mg$, erhitzt kurze Zeit zum Sieden, besser noch auf 120°, so reagirt die Flüssigkeit entschieden sauer, wahrscheinlich in Folge der Bildung eines (löslichen) Salzes $C_6H_4O_7Mg_2$. Dampft man die Lösung beider Salze auf dem Wasserbad ein, zieht die Salzmasse mit kaltem Wasser aus, so reagiren die Waschwasser wieder völlig neutral, und es bleiben schwer lösliche, mikroskopische sechsseitige Prismen mit aufgesetzter Pyramide von der Zusammensetzung $(C_6H_5O_7)_2Mg_3 + 9H_2O$, die bei 210° wasserfrei werden; beim Abdampfen der Waschwasser werden neue

Mengen erhalten. — Das nämliche Salz erhält man durch Kochen alkoholischer Lösungen von Citronsäure und soviel Magnesiumacetat, dass eine abfiltrirte Probe noch durch alkoholische Citronsäurelösung gefällt wird, Auswaschen des Niederschlags mit Alkohol, Aufnehmen desselben in Wasser und Verdampfen auf dem Wasserbad bis zu einem kleinen Volum; die Formen des so erhaltenen Salzes erscheinen unter dem Mikroskop grösser und besser ausgebildet. — Löst man das Salz vollkommen in heissem Wasser, dampft dann auf dem Wasserbad zur Trockne, so bleiben mikroskopische schiefe Säulchen von der Zusammensetzung $2(C_6H_5O_7)_2Mg_3 + 11H_2O$. — Im Widerspruch mit Heldt's Angabe, Manganlösungen würden durch Natriumcitrat nicht gefällt, fand Verf., dass beim Erhitzen von Mangausulfat (1 Mol.) mit Natriumcitrat (1 Mol.) in wässeriger Lösung bei einer gewissen Concentration ein Niederschlag von weissen, trocken schwach gelblichen mikroskopischen sehr gleichförmig ausgebildeten Prismen entsteht. Verf. dampfte die Salzlösung auf dem Wasserbad zur Trockene, wusch die zurückbleibende Salzmasse, bis alle Schwefelsäure entfernt war. Das Salz ist $2C_6H_5O_7MnH + H_2O$, verliert bei 230° das Krystallwasser. Das nämliche Salz entsteht beim Erhitzen von Manganacetat mit der entsprechenden Menge Citronsänre; oder beim Erhitzen von Mangansulfat mit Natrinmacetat und Citronsäure. Die Krystallformen der nach den drei Methoden gewonnenen Salze erwiesen sich als identisch unter sich und identisch mit der Form des von Heldt durch Eintragen von Mangancarbonat in erwärmte Citronsäurelösung bis zum Aufhören des Aufbrausens dargestellten Salzes $C_6H_5O_7MnH + H_2O$, dessen Formel Verf. bestätigt. — Erhitzt man Lösungen von Manganacetat und Citronsäure $[C_6H_8O_7 : 1^1/_2(C_7H_3O_2)_2]$, so scheiden sich bald licht rosenrothe, mikroskopische, verzerrte rhombische Prismen als Pulver oder in Rinden ab. Dieses Salz $(C_6H_5O_7)_2Mn_3 + 9H_2O$ verliert bei 130° das Krystallwasser, geht aber auch gleichzeitig bei dieser Temperatur langsam in aconitsaures Salz über. Wird es nach dem Uebergang in aconitsaures Salz noch länger auf 150° erhitzt, so verpufft es plötzlich; vorher konnte es auf 210° ohne Zersetzung erhitzt werden. — Werden die Mutterlaugen dieses Salzes mit dem Waschwasser auf dem Wasserbad eingedampft, so bleibt eine braune, zähe Masse, die in Wasser gelöst und mit Alkohol bis zur bleibenden Fällung versetzt, beim Umrühren zu einer zähen Masse schmilzt, die allmälig hart und krystallinisch wird, und die Zusammensetzung $(C_6H_5O_7)_2Mn_3 + C_6H_4O_7Mn_2 + 15H_2O = (C_6H_4O_7)_3Mn_5H_2 + 15H_2O$ besitzt. Ein Salz von gleicher Zusammensetzung erhält man, wenn man Citronsäure kalt mit Mangancarbonat sättigt und die in der zähflüssigen, braunen, durch Abdampfen erhaltenen Masse sich ausscheidenden mikroskopischen klinorhombischen Tafeln längere Zeit auf dem Wasserbad mit Wasser erhitzt. — Löst man die durch Fällen mit Alkohol aus den Mutterlaugen des neutralen Salzes gewonnene zähe Masse wieder in Wasser und erhitzt die verdünnte wässerige Lösung längere Zeit auf dem Wasserbad, so scheidet sich ein unlösliches, mikrokrystallinisches

Salz $(C_6H_5O_7)_2Mn_3 + 2C_6H_4O_7Mn_2 + 18H_2O = (C_6H_4O_7)_4Mn_7H_2 + 18H_2O$ aus, welches, wenn es einmal sein Krystallwasser verloren hat, sich schon bei 150° zersetzt, ohne erst in aconitsaures Salz überzugehen. — Die drei zuletzt beschriebenen Salze können je nach der Zeit der Einwirkung und dem Mengenverhältniss auch entstehen beim Kochen von wässeriger Citronsäure mit überschüssigem Mangancarbonat; die letzten tiefrothen Mutterlaugen scheinen ein Salz $C_6H_4O_7Mn_2$ zu enthalten. — *Citronsaures Silber* wird zersetzt, wenn grosse Mengen mit nur wenig Wasser gekocht werden, ebenso beim Kochen seiner Lösung in concentrirtem Ammoniak. Als Verf. 400 Grm. Silbercitrat so lange mit überschüssigem Ammoniak kochte, bis sich kein Silber mehr ausschied und nur noch kleine Mengen desselben in Lösung waren, das Filtrat mit Schwefelammonium versetzte, wieder filtrirte und eindampfte, blieben nur Spuren eines schmutzigen, sauer reagirenden, beim Stehen allmälig erstarrenden Ammoniaksalzes (?) zurück. Verf. vermuthet, die angewandte Citronsäure sei in Form stickstoffhaltiger Producte verschwunden.

Ueber die Spectra einiger Gase in Geissler'schen Röhren.

Von A. Wüllner.

(Pogg. Ann. 135, 497.)

Eine Geissler'sche Röhre, welche Wasserstoff unter einem Druck von 5—10 Mm. enthält, zeigt beim Durchschlagen eines electrischen Stroms gewöhnlich ein rothes Licht, dessen Spectrum drei characteristische Linien enthält. Plücker hat schon früher beobachtet, dass bei niederer Temperatur, wenn der electrische Strom geschwächt ist durch Widerstand, das Licht weiss wird und dass dann das Spectrum ein continuirliches wird. Verf. hat wiederholt dieses Spectrum beobachtet, wenn er zuerst mit einem guten Inductionsapparat Funken durch die Röhre schlug und dann einen schwächern Strom durch dieselbe gehen liess. Wüllner versuchte nun den Einfluss zu bestimmen, den die Dichtigkeit des Gases auf die Farbe des electrischen Flammenbogens und des Spectrums ausübe. Durch eine Röhre, welche Wasserstoff unter 135 Mm. Druck enthält, kann ein Strom durchdringen, die Farbe der Flamme ist dann weiss. Erst bei 100 Mm. Druck ist die Leuchtkraft so gross, dass man mit dem Spectralapparat beobachten kann, das Spectrum ist dann continuirlich. Bei weiterer Verdünnung tritt dann allmälig die röthliche Flamme auf und mit ihr das gewöhnliche Spectrum, bei 2—3 Mm. Druck ist von dem continuirlichen Spectrum nichts mehr zu bemerken. Vermindert man aber den Druck auf Bruchtheile eines Millimeters, so wird bei der grössten Verdünnung, die man mit der Sprengel'schen Luftpumpe erreichen kann, das Licht plötzlich grün, wie das einer Thalliumflamme und nun zeigen sich im Spectrum sechs prachtvolle Liniengruppen, welche der

Verf. in ihrer Lage genau bestimmte. Auch hier wird die niedere Temperatur der Grund des neuen Spectrums sein, der Widerstand ist bei der angegebenen Verdünnung so stark, dass die positive Electrode ganz glühend wird, sich krumm biegt und zu Kugeln zusammenschmilzt. — Ganz ähnliche Erscheinungen beobachtete der Verf. bei dem Sauerstoff. Neben dem bekannten Sauerstoffspectrum fand er auch ein continuirliches und ein neues, in Linien hervortretendes. Sauerstoff bietet dem Strome einen viel grösseren Widerstand, als Wasserstoff. Erst bei einem Druck von 46 Mm. kann ein Strom das Sauerstoffgas durchdringen. Erst bei 28—30 Mm. Druck war das Licht stark genug, um Spectra zu beobachten. Bei einem solchen Druck ist die Flamme weisslich. Bei weiterer Verdünnung wird sie violett und zeigt dann bei 18—20 Mm. Druck das bekannte Spectrum. Bei weiterer Verdünnung tritt allmälig ein continuirliches Spectrum auf, endlich, wenn der Druck nur noch Bruchtheile eines Millimeters beträgt, wird das Spectrum wieder in Linien abgetheilt, welche auf dunkeln Grunde erscheinen. Diese Linien haben aber eine andere Lage, als die in jenem zuerst beobachteten Spectrum. Wenn man das Gas, so weit als es möglich ist, mit der Sprengel'schen Pumpe verdünnt hat und nun den Strom der Holtz'schen Maschine ohne Auflegen des Condensators durchschlagen lässt, so beobachtet man das continuirliche Spectrum, legt man dann den Condensator auf, so geht das continuirliche Spectrum in das Linienspectrum über. — Zur Untersuchung des Stickstoffs wurde Luft in die Röhre gefüllt. Bei einem Druck von 94 Mm. begann der Strom durchzudringen, bei 64 Mm. war der Strom constant, bei 46 Mm. war das Licht stark genug zu Spectralbeobachtungen. Bei 18 Mm. Druck war das Spectrum, wie es Plücker beschrieben, ganz entwickelt. Am schönsten ist es bei 5 Mm. Druck. Beträgt der Druck unter 1 Mm., so nimmt die Lichtstärke ab und das Spectrum verschwindet allmälig, hier war also nur ein Spectrum zu beobachten. Bei Anwendung der Holtz'schen Maschine mit Auflegung des Condensators trat das auch von Plücker beschriebene Spectrum zweiter Ordnung auf.

Ueber den Magnetismus der chemischen Verbindungen.

Von G. Wiedemann.

(Pogg. Ann. 135, 177.)

Wiedemann hat seine früher in dieser Richtung angestellten Versuche (vergl. diese Zeitschr. N. F. 1, 705) fortgesetzt. In Bezug auf die angewandte Methode verweisen wir auf diesen früheren Artikel und begnügen uns damit die Resultate zusammenzustellen, welche der Verf. selbst als aus seinen Untersuchungen hervorgegangen betrachtet. 1. Der Atommagnetismus (d. i. der durch die magnetisirende Kraft Eins erregte temporäre Magnetismus je eines Atomes der Verbindungen)

der ähnlich constituirten Sauerstoff- und Haloidsalze der magnetischen Metalle ist nahezu gleich. Verf. hat diesen Satz für Eisen, Cobalt, Nickel, Mangan, Chrom, Cer, Didym und Kupfer nachgewiesen. 2. Den gleichen Atommagnetismus besitzen die Oxydhydrate der betreffenden magnetischen Metalle. 3. Der Atommagnetismus der magnetischen Metalle und der dieselben enthaltenden Atomgruppen bleibt constant beim Uebertritt aus einer binären Verbindung in eine andere ähnlich constituirte bei Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft. Der Atommagnetismus der binären Verbindungen ergiebt sich in diesem Sinne aus dem Atommagnetismus ihrer Bestandtheile in ihrem jedesmaligen Zustande durch einfache Addition. 4. In den Doppelcyanüren der magnetischen Metalle ist der Magnetismus des mit den cyanhaltigen Atomgruppen verbundenen Metallatoms derselbe, wie in den einfachen Salzen. Die cyanhaltigen Atomgruppen besitzen, obgleich sie ein magnetisches Metall enthalten, einen viel geringeren Magnetismus, oder sogar Diamagnetismus. Kaliumeisencyanid steht hier in der Mitte zwischen den entsprechenden Mangan- und Kobaltverbindungen, es ist das analog dem Verhalten der Oxydulsalze derselben Metalle. Die drei Cyanide sind in ihrem Atommagnetismus gegenüber dem der Oxydulsalze derselben Metalle gleich viel verringert. 5. Das magnetische Verhalten der oxalsauren Doppelsalze des Eisenoxyds und Eisenoxyduls mit Kali zeigt, dass diese Verbindungen ganz wie die übrigen Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalze constituirt sind. 6. Das colloide Eisenoxyd besitzt einen Magnetismus, der nur 0,21 von dem Atommagnetismus der Eisenoxydsalze beträgt, in ihm zeigt aber die magnetische Atomgruppe wesentlich andere Eigenschaften. 7. Berücksichtigt man den Einfluss der Dichtigkeitsveränderungen, so zeigten die ammoniakalischen Kupfer- und Nickelverbindungen denselben Atommagnetismus, wie die übrigen Sauerstoff- und Haloidsalze dieser Metalle. Dagegen beweist der sehr schwache Magnetismus der Purpureo- und Luteokobaltiakverbindungen, dass in diesen Salzen eine von den einfachen Verbindungen dieser Metalle abweichende Atomgruppirung angenommen werden muss. 8. Bei bedeutenden Aenderungen in der Dichtigkeit kann in einzelnen Fällen der Magnetismus der Verbindungen im festen Zustande und in Lösung abweichen. Das wurde beobachtet bei dem Kupferbromid, bei dem Kobaltchlorür u. s. w. 9. Die wasserfreien Oxyde der Metalle zeigen einen geringeren Magnetismus als die Hydrate dieser Oxyde. Die Dichtigkeit (je nach der Temperatur, bei der das Wasser vertrieben wurde) scheint hier Einfluss zu haben, aber auch eine Verschiedenheit in der Atomgruppirung kann das Resultat herbeiführen. 10. Die Schwefelverbindungen der magnetischen Metalle besitzen einen viel geringeren Atommagnetismus, als die ihnen entsprechenden Salze. 11. Zwei diamagnetische Elemente (z. B. Brom und Kupfer) können eine magnetische Verbindung liefern. Wenn dagegen ein magnetisches Element sich mit einem fast indifferenten oder schwach diamagnetischen Radical verbindet (z. B. mit Schwefel, Cyan in den Doppelcyanüren) so verliert es seinen Magnetismus.

Ueber die Entschweflung chemischer Verbindungen.

Von V. Merz und W. Weith.

(Fortsetzung.)

Wie durch Kupfer wird geschmolzenes Sulfocarbanilid auch durch andere Metalle entschwefelt, so durch Blei, Silber, Quecksilber und Eisen.

Wir haben die Umsetzung durch Eisen und Blei näher verfolgt.

Limatura Ferri wirkt, wenn auch stark überschüssig, auf Sulfocarbanilid bei 160—170⁰ nur langsam ein. Durchgreifender reagirt das Ferrum reductum. Hierbei entsteht neben Schwefelmetall Tricarbohexanilid. Wie Krystallform, Schmelzpunct (143⁰) und der Platingehalt des Doppelsalzes (gefd. 19,95, ber. 19,78 Proc. Platin) zeigten, war das Product mit dem früher beschriebenen Hexanilid völlig identisch.

Leichter als Eisen reagirt c. p. das Blei[1]). Es genügt mit überschüssigem Vogeldunst zu schmelzen. Die Reaction liefert reichliche Mengen von Tricarbohexanilid. Schmelzpunct 143⁰, Platingehalt des Doppelsalzes 19,84 Proc.

Schwefelkohlenstoff. In dieser Zeitschrift (N. F. 4, 514) wurde erwähnt, dass Schwefelkohlenstoff und Kupfer bei 250⁰ energisch reagiren. Es entsteht eine schwarze Masse. Sie enthält Kupfersulfür und noch geschwefelten Kohlenstoff, welcher bei Behandlung mit Salpetersäure in dunklen Flocken zurückbleibt. Die Flocken enthielten, nach der Extraction mit Schwefelkohlenstoff bei 120⁰, an 20 Proc. Schwefel.

Auch Ferrum reductum wirkt gegen 250—270⁰ zersetzend auf Schwefelkohlenstoff ein. Die Reactionsmasse entband mit Salzsäure Ströme von Schwefelwasserstoff und hinterliess eine dunkle flockige Masse. Diese enthielt, gehörig gereinigt, an 35 Proc. Schwefel und gegen 15 Proc. Eisen. Sie war bräunlichschwarz, färbte wenig ab, verbrannte auf Platinblech mit Schwefelflamme u. s. w. Ihre mikroskopische Prüfung ergab theilweise geradlinige Abgränzungen, welche schwach krystallinische Structur indiciren dürften. Die Substanz scheint die Eisenverbindung eines niedern Kohlenstoffsulfids zu sein.

Natriumhyposulfit. Kupfer entzieht dem Hyposulfit schon wenig über 100⁰ die Hälfte des Schwefels. Wird das Salz, unter Zusatz von Kupfer, in seinem Krystallwasser zum Sieden erhitzt, so erfolgt die Entschweflung allmälig bei circa 115⁰ und ist nach 30—40 Minuten vollendet. Der wässerige Auszug der Schmelze entwickelte mit

1) Um Hexanilid rasch darzustellen, werden Sulfocarbanilid und überschüssiges Kupfer oder Blei, unter stetem Umrühren, circa 10 Minuten lang in offener Schale geschmolzen, worauf man die Schmelze in nicht zu viel salzsäurehaltigen Weingeist, den Weingeist in viel Wasser giesst. Allfällig intactes Sulfocarbanilid wird colirt, zum Colat überschüssiges Ammoniak gesetzt und das abgeschiedene Hexanild durch Krystallisation aus Weingeist rein erhalten.

Säuren viel schweflige Säure, setzte aber keinen Schwefel ab. Chlorcalcium veranlasste eine reichliche Fällung mit allen Eigenschaften des Calciumsulfits. (Calciumhyposulfit ist in Wasser leicht löslich.)

Offenbar verläuft die Bildung des Dinatriumsulfits nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}S_2O\\Na_2\end{matrix}\right\}O_2 + Cu_2 = Cu_2S + \left.\begin{matrix}SO\\Na_2\end{matrix}\right\}O_2 .$$

Die geschilderte Umsetzung dürfte ein passendes Verfahren geben, um rasch kleinere Mengen von Dinatriumsulfit darzustellen.

Wässerige Lösungen des Hyposulfits wurden durch Kupfer weniger leicht angegriffen. Bei 120° war die Sulfitbildung fast null, bei 170° vollendete sie sich erst nach längerem Erhitzen.

Schwefelwasserstoff. Wie in den Lehrbüchern steht, sollen Kupfer, Silber, Blei und andere Metalle Schwefelwasserstoff leicht zersetzen. Wir wünschten nascirenden Wasserstoff aus neutraler Quelle, liessen daher Schwefelwasserstoff auf feinpulveriges Kupfer unter Wasser strömen. Das Kupfer blieb scheinbar intact. Luftzutritt veranlasste sofortige Schwärzung. Genau gleich verhielten sich Blattsilber und moleculares Silber. Silber wurde im Schwefelwasserstoffwasser auch bei 200° nicht geschwärzt, Kupfer wirkte langsam zersetzend. Doch war selbst nach 3—4 Stunden nicht aller Schwefelwasserstoff verschwunden.

Auch trockner Schwefelwasserstoff wirkt, bei Abschluss der Luft, auf Kupfer oder Silber kaum ein.

12 Grm. Kupferpulver und 10 Grm. mol. Silber + Blattsilber, über welche ein Schwefelwasserstoffstrom während 2 Stunden gegangen war, hatten erstere um 10, letztere um kaum 2 Mgrm. am Gewicht zugenommen. Das Blattsilber war blank geblieben.

Unter Schwefelwasserstoffwasser aufbewahrtes Kupfer beginnt allmälig Wasserstoff zu entwickeln. Mol. Silber liess auch nach 4 Wochen keine Einwirkung merken.

Art und Weise der Zersetzung durch Kupfer wechselt ausserordentlich je nach der Dichtigkeit des Metallpulvers. Heftig geglühtes, zu linsengrossen Aggregaten gesintertes Pulver verhielt sich fast indifferent. Wenig erhitztes Pulver hatte meistens nach 24 Stunden noch nicht, nach 48—72 Stunden dagegen merklich Wasserstoff entwickelt[1]. — Zum Kupfer gesetztes Platin beschleunigt die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs in hohem Grade. Schon Platinschwamm wirkt fördernd, platinirtes Kupfer, wie es beim Befeuchten von pulverförmigem Kupfer mit etwas Platinchloridlösung und mässiges Glühen im Leuchtgasstrom erhalten wird, veranlasst fast sofortiges lebhaftes Perlen der Flüssigkeit. Ganz ebenso wird Schwefelwasserstoff in weingeistiger Lösung zersetzt.

1) Wir gebrauchten bei den Versuchen immer gleiche Mengen von Kupfer und Schwefelwasserstoffwasser in Fläschchen, deren Hals zur Gasentwicklungsröhre ausgezogen wurde und unter Quecksilber mündete.

5 Grm. platinirtes Kupfer und 30 Grm. Schwefelwasserstoffwasser (bei 12° gesättigt) lieferten in 24 Stunden einmal 45, ein anderes mal 50 Cc. reinen Wasserstoff, unplatinirtes Kupfer, wie das platinirte Kupfer von verschiedener Darstellung, hatte c. p. 0 und 6 Cc. gegeben.

Platinirtes Silber wirkt auf Schwefelwasserstoffwasser kaum ein.

Durch fein zertheiltes Blei wird Schwefelwasserstoffwasser nur träge zerlegt. Es dauerte mehrere Tage ehe blanke Bleiflächen dunkel anliefen.

Ferrum reductum und namentlich Zinkfeile entwickelten ziemlich lebhaft Wasserstoff. Das Schwefelzink wirkt jedoch umhüllend, so dass die Gasentwicklung hier bald aufhört.

Während reiner trockner Schwefelwasserstoff auf Kupfer, Silber u. s. w. kaum wirkt, inducirt anwesender Sauerstoff sofortige Schwärzung. Strömt eine Mischung von Schwefelwasserstoff und atmosphärischer Luft über Kupferpulver, so erhitzt sich dieses nicht selten bis zum Glühen. Es entstehen Kupfersulfür und Wasser. So lange noch Kupfer disponibel ist, entwickelt sich keine Spur von Schwefelwasserstoff. — Wurde Schwefelwasserstoff und reiner Sauerstoff genommen, so erfolgt lebhaftes Glühen, wobei das Kupfersulfür stark zusammenbackt. Der Versuch dürfte sich als Collegienversuch eignen, um das Spiel ergänzender Verwandtschaften zu zeigen.

$$2\,Cu_2 + 2\,H_2S + O_2 = 2\,Cu_2S + 2\,H_2O.$$

Auch in anderer Weise lässt sich der Einfluss solcher doppelter Verwandtschaften nachweisen.

Kupfer unter Weingeist und weingeistige Nitrobenzollösung wird durch Schwefelwasserstoff nicht afficirt, vereinigt man beide, so erfolgt sofortige Schwärzung und sehr merkliche Erwärmung. Wird der Schwefelwasserstoff unter häufigem Schütteln längere Zeit einwirken gelassen, so entstehen wesentliche Mengen verschiedener Reductionsproducte. Wir verdampften die alkoholische Lösung mit Salzsäure und nahmen den Rückstand in Wasser auf. Hierbei lösen sich Anilin- und Benzidinchlorhydrat; Azooxybenzid, Azobenzid und unverändertes Nitrobenzol hinterbleiben als schmierige Masse. Die wässerige Lösung wurde mit Kalilauge destillirt. Sie lieferte viel Anilin, welches die bekannten Farbenreactionen (Chlorwasser, Kaliumbichromat und Schwefelsäure) und den richtigen Siedepunct (182°) zeigte. Aus der rückständigen Flüssigkeit krystallisiren beim Erkalten silberglänzende Schuppen — Benzidin. Schmelzpunct der wiederholt umkrystallisirten Verbindung 118°, Metallgehalt ihres Platindoppelsalzes 32,83, ber. 33,09 Proc.; auch lieferte die wässerige Lösung den characteristischen Niederschlag von Benzidinsulfat.

Der vorerwähnte schmierige Rückstand gab, nach Verjagung des Nitrobenzols, eine rothbraune Krystallmasse, welche dem Aussehen nach aus Azobenzid und Azooxybenzid bestehen musste, was durch Ueberführung in Benzidin bestätigt wurde.

Die Umsetzung des Nitrobenzols erfolgt also im Wesentlichen nach 2 Richtungen, wie beistehende Gleichungen zeigen:

$$C_6H_5.NO_2 + 3H_2S + 3Cu_2 = C_6H_7N + 2H_2O + 3Cu_2S$$
$$2C_6H_5.NO_2 + 5H_2S + 5Cu_2 = C_{12}H_{12}N_2 + 4H_2O + 5Cu_2S.$$

Wie Kupfer veranlasst c. p. auch Blei die Bildung von Anilin. Benzidin (Schmelzp. 118°, Platingehalt des Doppelsalzes 32,94 Proc.) u. s. w. Benzidin entsteht hier reichlicher als beim Kupfer.

Ferrum reductum liefert unter entsprechenden Verhältnissen viel Anilin, Benzidin war nicht nachzuweisen.

Azobenzid wird in weingeistiger Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht afficirt, zugefügtes Kupfer, Blei u. s. w. induciren sofortige Bildung von Benzidin, resp. Hydrazobenzid.

$$C_{12}H_{10}N_2 + Cu_2 + H_2S = C_{12}H_{12}N_2 + Cu_2S.$$

Durch Metalle erregter Schwefelwasserstoff vermag demnach nicht blos reducirend, sondern auch rein hydrürend zu wirken.

Das verschiedene Wirkungsvermögen von Schwefelwasserstoff für sich und von Ammoniumsulfhydrat entspringt wohl einerseits den Concentrationsverhältnissen, andererseits dem Umstande, dass nur in dem einen Fall ein Polysulfid entstehen, resp. wie bei der Einwirkung von Kupfer und Schwefelwasserstoff eine Doppelbildung erfolgen kann.

Ammoniumsulfhydrat und Diammoniumsulfid. Ammoniumsulfhydrat wird durch feinpulveriges Kupfer langsam, durch platinirtes Metall unter lebhafter Gasentwicklung zerlegt.

20 Grm. Kupfer und concentrirtes überschüssiges Sulfhydrat lieferten in 30 Minuten 8,20 Grm. platinirtes Kupfer c. p. gegen 100 Cc. reinen Wasserstoff. Nach 48 Stunden war alles platinhaltige Kupfer in krystallisirtes Kupfersulfür übergegangen — das reine Kupfer erst nach Wochen.[1])

Die Wirkung von Sulfhydrat und platinirtem Kupfer dürfte als Quelle von nascirendem Wasserstoff verwerthbar sein, namentlich da, wo Acidität oder starke Alkalescenz der Lösungen unstatthaft ist. Auch hat das Verfahren den Vorzug, dass Ammoniumsulfhydrat leicht zu regeneriren ist und alles Metall im Rückstand bleibt.

Eine verhältnissmässig sehr neutrale Quelle von nascirendem Wasserstoff bieten Schwefelwasserstoff und platinirtes Kupfer.

Durch erhöhte Temperatur wird die Entschweflung des Ammoniumsulfhydrats durch reines Kupfer beschleunigt. Doch war die Zer-

1) Das Kupfersulfür hielt, lufttrocken, 4—5 Proc. Schwefelammonium zurück, wovon circa die Hälfte bei 200°, der Rest erst beim Glühen im Wasserstoffstrom entwich. Erneutes Erhitzen im Wasserstoffstrom, nach Zusatz von Schwefel, brachte keine Gewichtsveränderung.

Wie uns Herr Prof. Kenngott gütigst mittheilt, krystallisirt das Sulfür im orthorhombischen System. Die prismatisch entwickelten, lebhaft metallglänzenden Gestalten zeigen gerade Endflächen, mitunter auch Domenflächen. Einzelne Krystalle waren entschieden lamellar. Das ausgeglühte Sulfür besass unveränderte Krystallformen, wonach das Schwefelammonium blos mechanisch eingeschlossen ist.

Platinirtes Kupfer und Diammoniumsulfür (siehe weiter unten) erzeugten nach Wochen ein Gewebe langer, feiner, metallisch glänzender, ebenfalls orthorhombischer Nadeln von Kupfersulfür.

setzung auch bei stark überschüssigem Kupfer und 2stündigem Erhitzen auf 180° noch nicht vollendet. Hierbei entsteht offenbar zunächst Diammoniumsulfid, welches, wie ein directer Versuch ergab, unter Bildung von Ammoniak und Wasserstoff weiter entschwefelt wird.

Kalte Lösungen des Sulfids wirken selbst auf platinirtes Kupfer nur langsam ein.

10 Grm. Kupfer und überschüssiges Diammoniumsulfid entbanden in 6 Tagen 3 Cc. reinen Wasserstoff, 10 Grm. platinirtes Metall hatten 30 Cc. gegeben.

Gelbes Schwefelammonium wird beim Schütteln mit Kupferpulver augenblicklich farblos. Die Lösung enthält reines Diammoniumsulfid. Salzsäure veranlasst keine Trübung, insofern das Reagens von Hyposulfit frei war. Die Entschweflung erfolgt übrigens schon durch Kupferblech. Einige Streifen genügen, um grössere Mengen von Schwefelammonium lange farblos zu halten. Kupfer geht nicht bemerkbar in Lösung über.

Auch Silber oder Blei entfärben gelbes Schwefelammonium, doch weniger rasch.

Wie die Polysulfide des Ammoniums werden auch die Polysulfide des Kaliums oder Natriums durch Kupfer leicht in Monosulfide verwandelt.

Zürich, 20. April 1869.
Universitätslaboratorium.

Ueber die Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Chloral. Von E. Paterno. — Fügt man Phosphorchlorid zu wasserfreiem Chloral und erwärmt das Gemenge am aufwärts gerichteten Kühler ein wenig, so tritt eine heftige Reaction ein. Die Flüssigkeit geräth ins Sieden und das Phosphorchlorid löst sich auf, ohne dass man die Bildung von Salzsäure wahrnimmt. Sobald diese erste Reaction vorüber ist, setzt man eine neue Menge Phosphorchlorid hinzu und fährt auf dieselbe Weise fort, bis gleiche Molecüle beider Körper in Wechselwirkung getreten sind. Zur Vollendung der Reaction lässt man die Flüssigkeit schliesslich noch einige Stunden sieden und behandelt sie dann mit Wasser. Das sich abscheidende Oel wurde zuerst im Wasserdampfstrome destillirt, dann über Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Es ging zwischen 156 und 166° fast vollständig über und besass nach mehrmaligem Fractioniren den constanten Siedepunct 158°. Die Analyse ergab die Formel C_2HCl_5 und die Reaction war demnach nach der Gleichung

$$CCl_3CHO + PCl_5 = PCl_3O + CCl_3-CHCl_2$$

verlaufen. Das *fünffach gechlorte Dimethyl*, wie der Verf. diese Verbindung nennt, ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von ähnlichem Geruch wie das Chloroform. Es siedet unzersetzt bei 158°. Das spec. Gewicht ist bei 0° = 1,71, bei 13° = 1,69. In Alkohol und Aether ist es löslich. Bei −18° erstarrt es noch nicht, leicht indess bei der durch Verdunstung von schwefliger Säure erzeugten Kälte. — Neben dem fünffach gechlorten Dimethyl entsteht gleichzeitig in kleiner Menge eine nicht mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigende, in Schuppen krystallisirende Verbindung, welche der Verf. noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten hat. Wird das fünffach gechlorte Dimethyl mit Phosphorchlorid in zugeschmolzenen

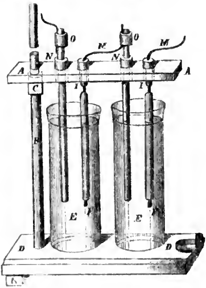
Röhren auf 250° erhitzt, so entstehen C_2Cl_6, PCl_3 und ClH. Chlor verwandelt es im directen Sonnenlicht in C_2Cl_6. — Regnault hat zwei Verbindungen von der Formel C_2HCl_5 beschrieben. Die eine, aus Aethylenchlorür erhaltene, siedet bei 153° und hat bei 0° das spec. Gewicht 1,663, während die andere, aus Chloräthyl erhaltene, bei 146° siedet und das spec. Gewicht 1,644 besitzt. Ausserdem hat Hübner unter den Producten der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Chloracetyl eine bei 180—181° siedende Verbindung C_2HCl_5 erhalten, von der der Verf. glaubt, dass sie nichts Anderes als der Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 gewesen sei. Der Verf. ist übrigens der Meinung, dass die beiden Chlorverbindungen von Regnault unter sich und mit seinem fünffach gechlorten Dimethyl identisch sind und dass die Abweichungen in den Eigenschaften nur daher rühren, dass die Verbindungen von Regnault nicht vollständig frei von anderen Substitutionsproducten waren, was Regnault bei dem vierfach gechlorten Chloräthyl selbst erwähnt hat. (Compt. rend. 68, 450.)

Ueber oxalsaures Mangan. Von Prof. How. — Fügt man in der Kälte eine concentrirte Lösung Oxalsäure zu einer Lösung von schwefelsaurem Mangan, so beginnt fast sofort die Bildung eines aus farblosen Nadeln bestehenden Niederschlags; setzt man neutrales oxalsaures Ammon zu überschüssigem schwefelsaurem Mangan und rührt die Mischung um, so bildet sich ein reichlicher weisser pulveriger Niederschlag, der unter dem Mikroskop betrachtet, aus kleinen Nadeln besteht. Fast der ganze Niederschlag fällt in wenig Minuten und wenn er sich abgesetzt hat, lässt sich in der Lösung mit Kalksalzen keine Oxalsäure mehr nachweisen. Die Niederschläge haben in beiden Fällen dieselbe, durch die Formel $MnC_2O_4 + 3H_2O$ ausgedrückte Zusammensetzung. Das Salz verwittert etwas an der Luft, reagirt neutral, ist unlöslich in siedendem Wasser und nur theilweise löslich in siedender Oxalsäure. (Chem. News. 1869, 41.)

Ueber die Beziehungen zwischen den mechanischen Eigenschaften von Schmiedeeisen und ihrem Gehalt an Phosphor. Von B. H. Paul. — Es wird gewöhnlich angenommen, dass etwa 0,1 Proc. Phosphor schon einen höchst nachtheiligen Einfluss auf die Eigenschaften des Stahls und Schmiedeeisens ausüben und die Erfahrung hat gezeigt, dass Roheisen, welches 0,1 Proc. Phosphor enthielt, nicht mehr nach der Bessemer-Methode, bei welcher kein Phosphor eliminirt wird, verarbeitet werden kann. Miller hat nun vor Kurzem in einem sogenannten „Stahleisen" von sehr guten Eigenschaften 0,292 Proc. Phosphor gefunden. Das hat den Verf. veranlasst, eine Anzahl von Stahleisen- und Stahlsorten, deren Güte vorher durch besondere Versuche festgestellt war, auf ihren Gehalt an Phosphor zu untersuchen. Der Gehalt schwankte bei den verschiedenen Sorten zwischen 0,144 und 0,311 Proc. und betrug bei den meisten mehr als 0,2 Proc. — Die untersuchten Eisen- und Stahlsorten waren nach der Heaton-Methode durch salpetersaure Alkalien bereitet. Der Verf. weiss nicht, worauf es beruht, dass in diesen Stahlsorten der Phosphor nicht nachtheilig wirkt, da es doch als eine bewiesene Thatsache angesehen werden kann, dass nach der Bessemer Methode bereiteter Stahl nicht mehr als 0,1 Proc. Phosphor enthalten darf. Jedenfalls zeigen diese Versuche, dass der Phosphor, der zuweilen offenbar schädlich ist, unter gewissen Verhältnissen vorhanden sein kann, ohne nachtheilig auf die Eigenschaften einzuwirken. — Bei diesen Versuchen wurde der Phosphor mit Hülfe von molybdänsaurem Ammoniak bestimmt. Nach des Verf's. Versuchen ist dieses bei weitem die beste Methode und man hat nur darauf zu achten, dass die Lösung zu der man das Reagenz setzt nicht zu viel freie Säure enthält und recht concentrirt ist und dass man hinreichend lange stehen lässt, damit sich der gelbe Niederschlag vollständig abscheiden kann. Die Abscheidung wird durch Erhitzen befördert, aber da Arsensäure in der Hitze ebenfalls gefällt

wird, ist es besser die Temperatur nicht über 40° steigen zu lassen Der Niederschlag wurde in Ammoniak wieder gelöst und die Phosphorsäure mit schwefelsaurer Magnesia ausgefällt. (Chem. Soc. J. 7, 81.)

Ueber eine neue Form der constanten Batterie.[1] Von Warren de la Rue und Hugo Müller. — Die neue Batterie soll sich dem Chemiker und Physiker als stets fertige Quelle von Electricität empfehlen und wird sich namentlich bei 100—1000 Elementen werthvoll erweisen. In dieser Batterie ist das electropositive Metall möglichst reines Zink, am besten in amalgamirtem Zustande; das negative Metall ist Silber und der Electrolyt festes Chlorsilber; das Ganze steht in einer Lösung von Chlornatrium oder Chlorzink. Die Lösung, welche gewöhnlich angewendet wird, enthält 25 Grm. Kochsalz auf 1 Liter *destillirtes* Wasser. Das Zinkelement ist 6 Cm. lang und 5,1 Mm. im Durchmesser. Das negative Silberelement aus reinem Silberdraht 0,77 Mm. im Durchmesser, um welchen eine Schicht Chlorsilber[2] gegossen ist von 5,6 Mm. Durchmesser. Der Silberdraht ragt ungefähr 3,8 Cm. über das obere Ende heraus, so dass man ihn mit dem Zink des nächsten Elementenpaares verbinden kann. Die Zellen bestehen aus Glasgefässen *E*. Die Zink- und Chlorsilberstäbe tauchen in die Gläser und werden durch eine durchbohrte Holzlatte *AA* getragen. Die Latte wird durch 2 Kautschuckringe *CC* gehalten, welche verschiebbar auf 2 starke Glasstäbe *BB* aufgezogen sind. Der Boden *DD* der Batterie ruht zweckmässig auf nichtleitenden Kautschuckfüssen *K*. Um den Silberdraht an die Latte zu hängen befestigt man an ihm einen Kautschuckkopf *J* und hängt ihn, wie die Zinkstange an dem Kautschuckring *N* auf. Den Silberdraht und die Zinkstange bringt man endlich ebenfalls durch einen Kautschuckring *O* in Berührung.



Lässt man nach vollständiger Reduction des Silbers die Batterie in Thätigkeit, so findet stets eine Reduction von etwas Chlorzink statt. Das Chlorsilber zeichnet sich zweckdienlich dadurch aus, dass es sehr zähe, schneidbar, auswalzbar und sehr elastisch ist. Es leitet die Electricität wenig, daher muss der Silberdraht durch das Chlorsilber gehen und bei *F* die Salzlösung berühren, auch muss die Kette vor dem Gebrauch zuerst $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Stunde geschlossen werden um eine genügende Reduction der Oberfläche der Chlorsilberstäbe zu bewirken. Hat die Einwirkung begonnen, so kann die Benutzung der Batterie so lange fortgesetzt werden, bis alles Chlorid zersetzt ist.

Die Batterie wurde nach dem Verfahren von Matthiessen und Hockin geprüft, es zeigte sich, dass diese Chlorsilberbatterie ungefähr dieselbe electromotorische Kraft hat wie eine Daniell'sche.

---

1) Eine auf demselben Princip beruhende Batterie ist von Pincus Pogg. Ann. 1868 (August) beschrieben worden.

2) Man verwendet zum Guss die Formen für Silbernitrat.

Während der Versuche mit dem Widerstandsgewinde bemerkten die Verf. bei Ablesung des Galvanometers Schwingungen, die eine vorübergehende grössere Kraftanhäufung anzeigten. Das Instrument konnte nur die Schwingungen von verhältnissmässig langer Dauer anzeigen, aber die Beobachtung zeigt deutlich, dass möglicherweise vorübergehende Anhäufungen und Entladungen in einem gewöhnlich als stetig angesehenen Strom vorkommen können, deren Dauer jedoch so kurz ist, dass besondere Herrichtungen nöthig wären um sie anzuzeigen. Die Untersuchung derselben dürfte wohl geeignet sein, die Lichtschichtungen in Geisler'schen Röhren aufzuklären.

Die Verf. haben ferner durch genaue Versuche dargethan, dass die Batterie sich sehr unverändert hält, wenn sie vollständig zum Gebrauch hergerichtet aufbewahrt und nur von Zeit zu Zeit, z. B. alle 14 Tage, die Kette auf kurze Zeit geschlossen wird. Da die Batterie das Heransheben der Elemente aus der Kochsalzlösung so sehr leicht gestattet, so ist es rathsam dieselben nicht nach dem Gebrauch in der Flüssigkeit hängen zu lassen.

(Deut. chem. G. Berlin 1868, 276.)

Ueber die Krystallform des Dibrombenzols. Von C. Friedel. — Der Verfasser hat die von Couper dargestellten Krystalle des Dibrombenzols gemessen und gefunden, dass sie schiefe rhomboïdale Prismen sind, die isomorph mit dem von Des Cloizeaux gemessenen Dichlorbenzol sind und nahezu dieselben Winkel haben. (Bull. soc. chim. 11, 38).

Wirkung des electrischen Stromes auf neutrales schwefelsaures Ammoniak. Von Edmund Bourgoin. — Die Zersetzung erfolgt ausserordentlich rasch, eine Menge Gasblasen treten an beiden Polen auf und am positiven Pol wird die Lösung stark sauer, während sie am negativen Ammoniak aushaucht. Die Zersetzung erfolgt genau so wie die des schwefelsauren Kalis

$$SO_3NH_4O = \underbrace{(SO_3 + O)}_{\text{positiver Pol}} + \underbrace{NH_4 \;(= NH_3 + H)}_{\text{negativer Pol}}$$

Freier Stickstoff tritt nicht auf, ein Verlust von Ammoniak, der stets stattfindet, rührt daher, dass durch die stürmische Gasentwicklung Ammoniak mit fortgerissen wird. (Bull. soc. chim. 11, 39).

Ueber das ätherische Oel und den giftigen Bestandtheil der Wurzel von Cicuta virosa. Von A. H. van Ankum. — Aus 75 Kilo Wurzeln wurden 90 Gramme ätherisches Oel erhalten. Dieses war neutral und enthielt weder eine Aldehyd noch einen zusammengesetzten Aether. Es ist demnach verschieden von dem ätherischen Oel in den Früchten derselben Pflanze, welches nach Trapp aus Cymol und Cuminol besteht. Durch fractionirte Destillation wurde daraus bei 166° siedender Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ isolirt, welcher den Hauptbestandtheil des Oeles ausmachte. Das *Cicuten*, wie der Verfasser diesen Kohlenwasserstoff nennt, ist in jedem Verhältniss mischbar mit absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff; es löst Schwefel, Phosphor und Jod wie das Terpentinöl auf. Es lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab und verbindet sich mit Wasser zu einem Körper, der denselben Geruch und dieselbe Krystallform, wie das Terpentinölhydrat hat. Mit Salzsäuregas vereinigt es sich zu einer flüssigen, in einer Kältemischung erstarrenden Verbindung. Mit Chlor liefert es ein dickflüssiges Substitutionsproduct $C_{10}H_{12}Cl_4$. — Die weiteren Versuche des Verfassers zeigen, dass in der Wurzel kein Alkaloïd enthalten ist, aber es gelang dem Verfasser weder den giftigen Bestandtheil der Wurzel zu isoliren noch Aufschluss über die Natur desselben zu erhalten. (Arch. Neerland. 3, 392).

Ueber Diamidobenzol. Von Dr. Fr. Gauhe. — Das *Diamidobenzol* entsteht durch Reduction der Dinitrophenylsäure. Zur Darstellung der letztern werden 50 Grm. krystallisirte Phenylsäure mit 500 Grm. Wasser innig gemischt, dazu unter Umschwenken 275 Grm. käufliche Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. gesetzt, und, wenn nöthig, von Aussen noch etwas erwärmt, bis gelindes Aufschäumen eintritt. Die Reaction setzt sich dann von selbst fort und ist unter lebhafter Gasentwicklung nach 10 Minuten beendigt. Die nach dem Erkalten in braungelben Krystallen ausgeschiedene Dinitrophenylsäure ist durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser leicht zu reinigen. — Zur Umwandlung in Diamidobenzol kocht Verfasser 11 Grm. Dinitrophenylsäure mit 100 Grm. Wasser und setzt dazu 120 Grm. Jodphosphor (100 Grm. Jod und 20 Grm. Phosphor enthaltend); nach Beendigung der heftigen Reaction, bei welcher zuerst Jodwasserstoff, später Phosphorwasserstoff entweicht, scheiden sich weisse Krystallnadeln aus, die mit Aetheralkohol gewaschen, zwischen Gypsplatten gepresst und aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Im Vacuum getrocknet haben dieselben die Zusammensetzung $C_6H_4(NH_2)_2$, 2HJ, sind also *Jodwasserstoffsaures Diamidobenzol*. — *Schwefelsaures Diamidobenzol* $C_6H_4(NH_2)_2, SO_4H_2 + 2H_2O$ wird erhalten durch Zusatz von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zu einer concentrirten wässerigen Lösung des Jodhydrats; krystallisirt beim Verdunsten über Kalk und Schwefelsäure in schönen rhombischen Tafeln, zersetzt sich beim längeren Verweilen in der Mutterlauge; $^1/_4$ des Krystallwassers entweicht im Vacuum, der Rest bei 100°. — *Salzsaures Diamidobenzol* $C_6H_4(NH_2)_2$, 2HCl, annähernd rein zu erhalten durch Fällen der concentrirten wässerigen Lösung des Jodhydrats mit starker Salzsäure und Auswaschen mit derselben; weisse glänzende Nadeln.

Die besprochenen Salze sind im Allgemeinen wenig beständig und zersetzen sich theilweise bei längerem Liegen an der Luft. Die geringsten Spuren der Substanz geben mit Kaliumbichromat oder Eisenchlorid tief dunkelrothe Lösungen, die sich beim Stehen an der Luft unter Abscheidung schmutzig brauner Flocken zersetzen. Es gelingt nicht, das Diamidobenzol aus den wässerigen Lösungen seiner Salze abzuscheiden, da die Lösungen unter sofortiger Oxydation sich braun färben und nach kurzer Zeit dunkelbraune Flocken absetzen. Schmelzendes Kaliumhydrat zersetzt die Salze vollkommen unter Schwärzung und Ammoniakentwicklung. Diese Merkmale unterscheiden das Diamidobenzol aus Dinitrophenylsäure deutlich von den beiden bekannten, damit isomeren Phenylendiaminen. —

Verfasser hat Lautemann's Versuche über Pikramin (Ann. Ch. Ph. 125, 1) wiederholt und im Gegensatz zu Heintzel's Angaben (Journ. pr. Ch. 101, 303 oder diese Zeitschr. N. F. 2, 211) gefunden, dass das Pikramin wirklich sauerstofffrei ist. (Ann. Ch. Ph. 147, 66).

Ueber die Constitution der Triglycolamidsäure. Von W. Heintz. — Bei 14 tägiger Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Triglycolamidsäure wurde die letztere nicht merklich verändert. — Zink und Schwefelsäure bilden, wie Lüddecke bereits gefunden hat, Aethyldiglycolamidsäure, kein anderes Reductionsproduct. — Zehnstündiges Erhitzen der Triglycolamidsäure mit Jodwasserstoff auf 150 bis 160° zerlegt die Säure in Ammoniak und Essigsäure. — Natriumamalgam lässt die Triglycolamidsäure im Wesentlichen unverändert; es bilden sich Spuren von Ammoniak und Essigsäure. — Beim Erhitzen von Triglycolamidsäure mit überschüssigem Natriumhydrat auf 200° entstehen nur Spuren von Ammoniak. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300° entstehen Gase, viel Ammoniak, sehr wenig Dimethylamin, Essigsäure, keine Oxalsäure, keine Glycolsäure und überhaupt nur sehr geringe Mengen nicht flüchtiger organischer Substanzen. Die entstehenden Gase zeigen die Eigenschaften eines Gemisches von Sumpfgas und Wasserstoff; eine unter der Annahme, dass sie wesentlich aus diesen beiden Gasen bestehen, gemachte Analyse ergab, dass 100 Vol. derselben annähernd

75,5 Vol. Wasserstoff, 24 Vol. Sumpfgas und 0,5 Vol. Kohlenoxyd enthalten; letzteres wurde indess nicht direct nachgewiesen. — Bei 17stündigem Erhitzen der Triglycolamidsäure mit rauchender Salzsäure auf 190 bis 200° entsteht hauptsächlich Diglycolamidsäure, neben wenig Glycocoll und äusserst wenig Ammoniak; dies Verhalten bietet eine vortheilhafte Methode zur Gewinnung der Diglycolamidsäure. — Verf. betrachtet das Ergebniss der genannten Versuche als Stütze seiner Ansicht von der Constitution der Triglycolamidsäure, der Kolbe's Ansicht (D. Z. N. F. 3, 47) gegenübersteht.
(Ann. Ch. Ph. 149, 75.)

Ueber Verbindungen der Sulfate des Cadmiums und Zinks mit Ammoniak. Von G. Müller, stud. pharm. — Versetzt man Cadmiumsulfat mit soviel concentrirtem Ammoniak, dass der Anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst wird, setzt dazu das doppelte Volum ammoniakhaltigen absoluten Alkohols und schüttelt um, so scheidet sich eine dicke Flüssigkeit ab, welche bei zeitweiligem Umschütteln mit der darüberstehenden Flüssigkeit nach einigen Tagen zu einem krystallinischen Pulver erstarrt. Trennt man dieses von der Flüssigkeit, löst es wieder in concentrirtem Ammoniak und übergiesst diese Lösung mit Ammoniakalkohol, so scheiden sich nach einigen Tagen kurze hexagonale Säulen, mit vorwaltender gerader Endfläche, zuweilen auch mit einem Dihexaeder anderer Ordnung ab; Spaltbarkeit nach der geraden Endfläche. Die Zusammensetzung entspricht der Formel 2 $(SO_4Cd, 4NH_3) + 5H_2O$. Die Krystalle zerfallen an der Luft unter Ammoniakabgabe zu einem weissen Pulver; sie lösen sich leicht in Ammoniak und Salzsäure, werden durch Wasser unter Abscheidung eines flockigen gallertartigen Niederschlags zersetzt, während schwefelsaures Ammoniak in Lösung geht. — Ein auf analoge Weise dargestelltes Zinksalz $SO_4Zn, 4NH_3 + 2H_2O$ konnte nicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden, weil es sich stets zuerst als Syrup abschied, der allmälig in ein Krystallpulver überging. (Ann. Ch. Ph. 149, 70.)

Ueber phosphorsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Von R. A. Metzner, stud. pharm. — Den durch Fällen einer verdünnten Lösung von 3 Mol. Kupfervitriol mit einer verdünnten Lösung von 2 Mol. gewöhnlichem phosphorsauren Natrium entstehenden Niederschlag fand Verf. im lufttrocknen Zustand der Formel $(PO_4)_2Cu_3H + 5H_2O$ entsprechend zusammengesetzt; Rammelsberg (Pogg. Ann. 68, 388) giebt für ein — wahrscheinlich bei höherer Temperatur getrocknetes — Präparat die Formel $(PO_4)_2Cu_3H + 3H_2O$. — Kocht man diesen Niederschlag mit sehr verdünnter Ammoniakflüssigkeit, so scheiden sich beim Erkalten kleine, dunkelblaue, in Wasser und Ammoniak schwer lösliche Krystalle aus. — Löst man den genannten Niederschlag in Ammoniak, schichtet über diese Lösung eine alkoholische Ammoniaklösung, so scheiden sich nach einigen Wochen, während welcher die Diffusion durch öftere gelinde Bewegung befördert wurde, himmelblaue Krystalle von der Formel $(PO_4)_2Cu(NH_4)_7 + 3NH_3 + 7H_2O$ aus. Sie sind zwei- und eingliedrige Säulen mit einer unter circa 65° gegen die senkrechte Axe geneigten schiefen Endfläche; auch andere Flächen treten auf, Zwillingsbildung ist häufig. Sie lösen sich leicht in kaltem Wasser, riechen stark nach Ammoniak und verlieren dasselbe zum grössten Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie zu einem bläulich-weissen Pulver zerfallen. — Die Mutterlauge lieferte eine zweite Krystallisation, die letzte Mutterlauge enthält viel Kupfer neben wenig Phosphorsäure.
(Ann. Ch. Ph. 149, 66.)

Ueber die Umwandlung von Chlorbenzoesäure in Oxybenzoesäure. Von S. Dembey. — Kolbe und Lautemann (Ann. Ch. Ph. 115, 186) geben an, schmelzendes Kaliumhydrat bilde aus Chlorbenzoesäure Salicylsäure, deren Entstehung sie indessen nur durch die Eisenreaction nachge-

wiesen haben. Verf. findet, dass durch Schmelzen von Chlorbenzoesäure (1 Mol.) mit wasserhaltigem Kaliumhydrat (3—4 Mol.), bis die Anfangs schmutzigbraune Masse unter Verminderung des stärksten Aufschäumens heller gelblich wird, Oxybenzoesäure entsteht. Der Schmelzpunct der gereinigten Säure lag bei 190 bis 195°, ihr Calciumsalz entsprach der Formel $(C_7H_5O_3)_2Ca + 3H_2O$; ihr Aethyläther bildet blättrige bei 72 bis 73° schmelzende Krystalle. Die reine Säure färbt Eisenchlorid nicht, die rohe allerdings stark violett, wahrscheinlich in Folge eines Gehalts an Phenol, dessen Geruch die rohe Säure auch deutlich zeigte. (Ann. Ch. Ph. 148, 221.)

Ueber den Diäthyläther einer Dimilchsäure. Von Baron N. von der **Brüggen**, Dr. med. aus Moskau. — Verf. hat den neutralen Aether der Dimilchsäure darzustellen versucht durch Einwirkung von Natriummilchsäureäther auf Chlorpropionsäureäther:

$$\begin{array}{ccccccc} CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \qquad CH_3 & & \\ | & & | & & | \qquad\qquad | & & \\ CH.ONa & + & CHCl & = & CH - O - CH & + & NaCl. \\ | & & | & & | \qquad\qquad | & & \\ CO.OC_2H_5 & & CO.OC_2H_5 & & CO.OC_2H_5 \; CO.OC_2H_5 & & \end{array}$$

Durch Erhitzen von syrupförmiger Milchsäure mit absolutem Alkohol gehen nicht ganz 50 Proc. der Säure in Milchsäureäther über. Besser ist die Ausbeute, wenn man sogenannte wasserfreie Milchsäure mit dem 2 bis 3 fachen Vol. Weingeist auf 150 bis 160° erhitzt; bei der Destillation bleibt dann sehr wenig bei 160° noch nicht übergehender Rückstand. — Durch 24 stündiges Erhitzen von Natriummilchsäureäther mit Chlorpropionsäureäther auf 110 bis 120° entsteht neben Chlornatrium eine lichtbraune dicke Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich und daher durch Schütteln mit demselben vom Chlornatrium zu trennen ist. Sie wurde über Schwefelsäure getrocknet und dann im evacuirten Destillationsapparat zur Entfernung von Chlorpropionsäureäther so lang auf 110 erhitzt, bis sie chlorfrei war. Unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich der Aether bei 200° unter reichlicher Kohleabscheidung, im Vacuum lässt er sich bei etwa 190° destilliren. Das Destillat, ein fast farbloses Oel von schwachem ätherischen Geruch, hat in der That die verlangte Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_5$ des Dimilchsäureäthers.

Die Zersetzungen aber, welche der Aether durch Natriumhydrat und Ammoniak erleidet, stimmen nicht überein mit der Annahme, dass ihm die oben angenommene Structur zukommt. Wässerige concentrirte Natronlauge wirkt selbst bei Siedhitze kaum auf den Aether ein, alkoholische Natronlauge zerlegt ihn langsam, aber vollständig unter Bildung von milchsaurem und äthylmilchsaurem Salz; dimilchsaures Salz konnte nicht nachgewiesen werden. — Durch 24 stündiges Erhitzen mit stark überschüssiger ätherischer Ammoniaklösung und Abdestilliren des Aethers und überschüssigen Ammoniaks aus dem Wasserbad entsteht ein nicht destillirbares, gelbliches, in Wasser unlösliches Oel von Aldehydammoniakgeruch, das nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum die Zusammensetzung $C_8H_{15}NO_4$ zeigte. Dies ist die Formel des Dilactylaminsäureäthers, allein der Körper liefert weder durch weitere Einwirkung von Ammoniak Dilactyldiamid, bleibt vielmehr bei tagelangem Erhitzen damit auf 160° unverändert; auch wird er durch Kaliumhydrat nicht in dilaktylsaures Salz verwandelt, liefert mit demselben vielmehr Milchsäure und Aethylmilchsäure wie der ursprüngliche Aether.

Der vom Verf. erhaltene Aether $C_{10}H_{18}O_5$ ist demnach als mit dem neutralen Dimilchsäureäther isomer zu betrachten, ohne dass sich aus den vorliegenden Beobachtungen ein Schluss auf seine Structur ziehen lässt. — Verf. hat noch constatirt, dass beim Auflösen von möglichst viel Natrium in auf 100° erwärmtem Milchsäureäther und Erhitzen des entstehenden Natriummilchsäureäthers auf 150° letzterer nicht in das isomere äthylmilch-

saure Natrium übergeht; durch Kochen mit Wasser wird nur Milchsäure, keine Spur von Aethylmilchsäure gebildet. (Ann. Ch. Ph. 148, 224.)

Notiz über citraconsaures Calcium. Von Hermann Kämmerer. — Lassaigne (Ann. de chim. et de phys. [2] 21, 290) giebt dem citraconsauren Calcium die Formel $C_5H_4O_4Ca + 4H_2O$ und beschreibt es als baumförmig vereinigte Nadeln; neuere Lehrbücher bezeichnen es als amorph. — Verf. erhielt beim Eindampfen der mit Kalkwasser gesättigten Säure auf dem Wasserbad bis zur Trockne ein amorphes, oder doch nicht erkennbar krystallinisches Salz. Löst man dieses in der gerade erforderlichen Menge Wassers bei gewöhnlicher Temperatur und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so scheiden sich gewöhnlich schon nach einem Tage treppenförmige oder strahlig gruppirte nadelförmige Krystalle von perlmutterartigem Glanz ab. War die Salzlösung durch Eindampfen zu grösserer Concentration gebracht als der Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur entspricht, so scheidet sich beim Erkalten amorphes Salz ab. Die Zusammensetzung des krystallisirten Salzes ist $C_5H_4O_4Ca + 5H_2O$. Da das Salz leicht verwittert, vermuthet Verf., Lassaigne habe theilweise verwittertes Salz untersucht. (Ann. Ch. Ph. 148, 325.)

Ueber Chlorjodplatin. Von Hermann Kämmerer. — Löst man Platin zusammen mit soviel Jod, als zur Bildung von Platinjodid erforderlich wäre, in Königswasser, und dampft die Lösung vorsichtig auf dem Wasserbad ein, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, so krystallisirt beim Erkalten über Schwefelsäure *Chlorjodplatin* PtJ_2Cl_2 in grossen ziegelrothen Säulen. Sie sind sehr zerfliesslich, schmelzen schon unter 100° zu einer rothen, bei längerem Erwärmen nach Chlorjod riechenden Flüssigkeit. Die wässerige Lösung giebt mit Jodkalium eine tief rothe Färbung, mit Chlorkalium und Chlorammonium Niederschläge von Kalium- und Ammoniumplatinchlorid. Einfach Chlorjod zersetzt das Chlorjodplatin in wässriger Lösung nach der Gleichung:

$$PtJ_2Cl_2 + 2JCl = PtCl_4 + 2J_2.$$

(Ann. Ch. Ph. 148, 329.)

Ueber Rhoeadin und Rhoeagenin. Von O. Hesse. — Rhoeadin löst sich in 1100 Thln., Rhoeagenin in etwa 1500 Thln. 80procentigem Weingeist. Rhoeadin krystallisirt aus kochendem Weingeist in dünnen, sternförmig gruppirten Nadeln, neben welchen das in rectangulären Blättchen anschiessende Rhoeagenin leicht zu erkennen ist. Rhoeadin wird aus essigsaurer Lösung durch Kali- oder Natronlauge in kleinen Prismen gefällt, unlöslich im Fällungsmittel. — Das *Jodhydrat des Rhoeadins* $C_{21}H_{21}NO_6,HJ + 2H_2O$ scheidet sich durch Zusatz von Jodkalium zum Acetat als dichte, weisse, aus fast mikroskopischen Prismen bestehende Krystallmasse ab, löst sich schwer in kaltem Wasser, krystallisirt aus kochendem Wasser in zarten concentrisch gruppirten Prismen; verliert nahezu die Hälfte des Krystallwassers im Exsiccator, den Rest bei 120°. Die wässerige Lösung färbt sich bei längerem Kochen roth, indem sich ein Theil der Base zersetzt und in Rhoeagenin verwandelt; Zusatz eines Tropfens Salz- oder Schwefelsäure bewirkt sofort Zersetzung der ganzen Menge der Base unter purpurrother Färbung der Lösung. — Kalte verdünnte Schwefelsäure verwandelt Rhoeadin zunächst in eine farblose, harzige Masse, die sich bald mit prachtvoller Purpurfarbe löst; kocht man die Lösung, so wird sie ganz dunkelpurpurn und scheidet beim Erkalten kleine, im durchfallenden Licht braunrothe, im reflectirten Licht grüne Prismen ab. In der Lösung befindet sich ausser dem Chromogen Rhoeagenin, und zwar bis zu 99 Proc. vom angewandten Rhoeadin. Irrthümlich ist des Verf.'s frühere Angabe, dass bei dieser Zersetzung etwas Kohlensäure gebildet werde.

Rhoeagenin bildet kleine weisse Prismen und rectanguläre Blättchen,

löst sich in 1800 Thln. Aether. Die Salze krystallisiren theilweise recht hübsch. — Ein *Oxalat* wird in dünnen Prismen erhalten, wenn man die Base in überschüssiger Oxalsäure löst, die freie Säure durch Kalkwasser beseitigt, und die Lösung eindampft, wobei sich ein geringer Theil der Base abscheidet und saure Reaction eintritt. — Das *Chlorhydrat* bildet concentrisch gruppirte Nadeln, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Kochsalzlösung; letztere fällt es aus wässeriger Lösung als ölige, bald krystallisirende Masse. — Das *Jodhydrat* $C_{21}H_{21}NO_6,HJ$ bildet kurze, schwere Prismen, löst sich ziemlich leicht in kochendem, schwer in kaltem Wasser, fast nicht in Jodkaliumlösung. Die neutral reagirende heiss gesättigte wässerige Lösung scheidet es bei gestörter Krystallisation als weisses sandiges Pulver ab. — Das *Nitrat* bildet glasglänzende Prismen, löst sich schwer in kaltem Wasser, schmilzt in kochendem Wasser, während ein Theil sich auflöst. —

Rhoeagenin findet sich nicht im Papaver Rhoeas; wird es daraus abgeschieden, so ist es als Zersetzungsproduct des Rhoeadins anzusehen. Opium nnd Porphyroxin enthalten kein Rhoeadin, wohl aber ein Alkaloid, welches mit Schwefelsäure dieselbe Farbenreaction giebt wie das Rhoeadin.

(Ann. Ch. Ph. 149, 35.)

Einfluss des Deckgläschen für Beobachtungsröhren bei der optischen Zuckerbestimmung. Von Scheibler. — Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass die Gläser durch Druck (Pressung) leicht an und für sich doppelte Brechnng und farbige Polarisation zeigen, daher man sie oft einer Prüfnng unterziehen muss. (Deut. chem. G. 1868, 268.)

Darstellung reiner Salzsäure. Von P. W. Hofmann. — Der Verf. stellt die reine Salzsäure dadurch dar, dass er ein Gefäss mit doppelt durchbohrtem Thonstöpsel bis auf ein Drittel seines Vol. mit roher Salzsäure füllt nnd durch einen verschliessbaren Triehter Schwefelsäure von 1,848 spe. G. znfliessen lässt. Es entweicht sofort Salzsäuregas, das gewaschen und in destillirtem Wasser aufgefangen wird. Die Salzsäureentwicklnng ist sehr regelmässig nnd von geringer Wärmeentwicklung begleitet. Sie hört erst dann auf, wenn die Schwefelsäure das spe. G. 1,566 erreicht hat. Der Verf. theilt ferner mit, dass nach seinen Versuchen wasserfreie Schwefelsäure im Gasznstand nur schwer vom Wasser verschluckt wird.

(Deut. chem. G. Berlin 1868, 272.)

Kohlenoxysulfidbildung. Von A. Ladenburg. — Erhitzt man Harnstoff nnd Schwefelkohlenstoff auf 110° in einer verschlossenen Röhre, so entweicht beim Oeffnen derselben ein mit blauer Flamme brennbares Gas, das durch Kali nur langsam verschluckt wird. Dies Gas enthielt H_2S, wurde es von diesem durch Einleitung in Bleiacetat befreit, so zeigte es nachher die Eigenschaften des COS, indem es mit Barytwasser, kohlensaures Barium und Schwefelbarium gab $CON_2H_4 + CS_2 = CSNH.NH_3 + COS$. Wendet man wie Flenry (Ann. Chem. Pharm. 123, 144) Alkohol, Harnstoff und Schwefelkohlenstoff an, so erhält man Merkaptan, ($CSNH.NH_3$ und CO_2). Acetamid nnd CS_2 auf 120° erhitzt geben wahrscheinlich: $2(C_2H_3ONH_2) + CS_2 = H_2S + CSNH + (C_2H_3O)_2HN$. Oxamid wird erst bei 180° nnter gleichen Umständen angegriffen. (Deut. chem. G. Berlin. 1868, 273.)

Dinitronaphtalin. Von L. Darmstädter und H. Wichelhaus. — Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure anf Naphtalin entstehen mehrere isomere Binitroverbindungen. Wird das Nitronaphtalin mit heissem Alkohol ausgezogen, so scheiden sich beim Erkalten des Alkohols mikroskopische Nadeln und Tafeln ab. Werden diese Krystalle in heissem Chloroform gelöst, so erhält man beim Erkalten vier- oder sechsseitige

rhombische Tafeln von der Form $\infty P : \infty \breve{P} \infty . o P$ mit den Prismenwinkeln 137° und 43°. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, verdünnter Salpetersäure und Benzol, sehr löslich in heissem Aether und Schwefelkohlenstoff, löslich in heissem Alkohol und Chloroform. Ihr Schmelzpunct liegt bei 170°, (Erstarrungspunct 157—156°). Beim Destilliren verpufft die Verbindung. In alkoholischer Kalilauge löst sich das Dinitronaphtalin mit rother sehr dunkler Farbe, in Schwefelsäure mit gelber Farbe, diese gelbe Farbe kann der Säure durch Aether entzogen werden. Das 2. Dinitronaphtalin liefert bei derselben Behandlung eine purpurrothe Farbe.

Der Rückstand von der Behandlung mit Alkohol stellt das bereits bekannte Dinitronaphtalin dar (D. Z. N. F. 1, 355 und 556.) Aus Chloroform krystallisirt bildet diese Verbindung schwachgelbe Nadeln mit dem Schmelzpunct bei 214° (Erstarrungspunct 202). (Deut. chem. G. Berlin 1868, 274.)

Ketonsäuren. Von H. Wichelhaus. — Wird ein Mol. Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ mit 1 oder 2 Mol. Brom und Wasser im verschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so verschwindet das Brom und man erhält Mono-, oder Bibrombrenztraubensäure. Die Bibromsäure ist leichter rein zu erhalten. Die Säure kann dem Wasser mit Aether entzogen werden, aus Wasser scheidet sie sich langsam in grossen rhombischen Tafeln ab. Diese Tafeln sind $C_3H_2Br_2O_3 + H_2O$, das Atom Wasser entweicht schon an der Luft, schneller unter der Luftpumpenglocke. Die verwitterte Säure krystallisirt aus wasserfreien Lösungsmitteln in langen Nadeln, die bei 89–91° schmelzen. Wird die Säure bei der Darstellung lange und hoch erhitzt, so zerfällt sie unter Bildung von *Pentabromaceton* C_3HBr_5O.

$$CHBr_2.CO.COOH + 3HBr = CHBr_2.CO.CBr_3 + 2H_2O$$

Bibrombrenztraubensäure giebt mit Silberoxyd in der Kälte behandelt alles Brom ab, bei gelinder Erwärmung unter Abscheidung von Silber und Bildung von CO_2. In der Kälte bildet sich wesentlich *Mesoxalsäure*, die sich mit Aether ausziehen lässt und in dünnen, farblosen Säulen krystallisirt. Um die Mesoxalsäure von gebildeter Oxalsäure zu trennen, wurden die Kalksalze gebildet und das leicht lösliche mesoxalsaure Salz umkrystallisirt, es ist $C_3CaO_5.3H_2O$, das Wasser entweicht bei 100°. Die Bibrombrenztraubensäure verkohlt, mit alkohol. NH_3, mit wässerigem NH_3 entsteht dagegen *Imidobrenztraubensäure* CH.NH.CO.CO.OH. Diese Verbindung hat nur schwach saure Eigenschaften und krystallisirt nur undeutlich, sie verbindet sich mit Salpetersäure und fällt aus salpetersaurem Silber: $C_3H_3(NH)O_3.Ag.NO_3.Ag$ als weissen, käsigen Niederschlag.

Der Verf. beabsichtigt die Bibromessigsäure in entsprechender Art zu untersuchen.

Weit weniger gut rein zu erhalten als die Bibromsäure ist die mit 1 Mol. Brom aus wässeriger Brenztraubensäure erhaltene Monobromverbindung derselben Säure. Man erhält neben HBr eine syrupartige, bromhaltige Säure, die selbst unter der Luftpumpe HBr abgiebt. Diese Säure mit Silberoxyd behandelt giebt selbst bei starker Abkühlung CO_2 ab, sobald die Lösung neutral wird. Wird diese Zersetzung durch gelinde Erwärmung unterstützt, so entsteht essigsaures Silber.

Werden brenztraubensaure mit essigsauren Salzen trocken destillirt, so entsteht *Aceton* und *Pyroweinsäure*. — *Brenzschleimsäure* wird von Chloracetyl beim Kochen nicht angegriffen, mit Chlorphosphor entsteht das von Liès-Bodart beschriebene Chlorid, sie lässt sich durch HJ nicht reduciren.

Pyrrol wird durch CCl_3H, CS_2, HJ,C_2H_5J, und KOH nicht umgewandelt.
(Deut. chem. G. Berlin 1868, 263.)

Ueber das Bromadditionsproduct der Pyrotraubensäure. Von Johannes Wislicenus. — Zur Darstellung wasserfreier Brenztraubensäure lässt Völkel (Ann. Ch. Pharm. 89, 67) die mehrfach rectificirte Säure

im Vacuum neben Schwefelsäure und Aetzkalk stehen, bis etwa ein Viertel des Volums abgedunstet ist; Verf. glaubt, dass ein Fünftel oder Sechstel genügt, findet auch, dass bei zu langem Stehen die Säure gelb wird und bei neuer Destillation einen grösseren Rückstand hinterlässt. — Schmilzt man 1 Mol. dieser getrockneten Säure mit 1 Mol. Brom in ein Glasrohr ein, lässt dann die Einwirkung vor sich gehen, während das Rohr in Eiswasser liegt, so verschwindet die Farbe des Broms nach einigen Stunden, das zähe Product ist von haarförmigen Krystallen durchwachsen, ohne dass sich erhebliche Mengen von Bromwasserstoff bilden. Eine nähere Untersuchung des Products gelingt nicht; die Säure zieht äusserst leicht Feuchtigkeit an, zersetzt sich dabei unter Ausgabe von Bromwasserstoff; wird von Wasser und Alkohol, anscheinend auch von Aether zersetzt; sie schmilzt beim Erhitzen unter Ausgabe von Bromwasserstoff. Ihre Salze sind nicht darstellbar. — Verf. hat dagegen durch synthetische Versuche constatirt, dass bei Anwendung von etwas mehr als 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Brenztraubensäure der Ueberschuss des Broms nicht zur Wirkung kommt; dass bei Anwendung von möglichst trockner Brenztraubensäure nur etwa 4,6 Proc. der zur Bildung eines Additionsproductes erforderlichen Brommenge weggehen; dass endlich das von überschüssigem Brom und Bromwasserstoff durch einen trocknen Luftstrom befreite Product 63,4 Proc. (Mittel zweier Versuche) Brom enthält, während die Formel $C_3H_4Br_2O_3$ 64,52 Proc. verlangt. Natriumamalgam führt das Bromadditionsproduct in gewöhnliche Milchsäure über. — Verf. betrachtet danach das Bromadditionsproduct der Brenztraubensäure

als Dibrommilchsäure $\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CBr.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$, entstanden gleichzeitig durch Substitution und Addition nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{matrix} + HBr = \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CBr.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}.$$

Durch Wasser scheint die Dibrommilchsäure in Bromwasserstoff und die, ebenfalls durch Wasser ziemlich leicht zersetzbare Monobrombrenztraubensäure zu zerfallen. Aus der verdünnten wässerigen Lösung der Dibrommilchsäure lässt sich durch Silbernitrat direct etwas mehr als die Hälfte des Broms fällen. Verf. liess ferner Dibrommilchsäure an feuchter Luft völlig zerfliessen, brachte sie dann neben Schwefelsäure und Natronkalk ins Vacuum, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgte. Die rückständige krystallinische Säure enthielt 47,87 Proc. Brom; ihr Aequivalentgewicht wurde durch Titration zu 169 bis 170 gefunden, während nach der Formel $C_3H_5BrO_3$ sich 47,90 Proc. Brom und ein Aequivalentgewicht von 167 berechnen. Bei der Titrirung zeigt sich in Folge der Zersetzung schnelle und starke Nachsäuerung. — Bei einem Versuch von V. Stadnicki, bei welchem grössere Mengen von Dibrommilchsäure in Wasser gelöst, daraus das krystallisirte Zersetzungsproduct dargestellt und durch Umkrystallisiren gereinigt wurde, enthielt dasselbe 49,55 bis 49,98 Proc. Brom, entsprechend der nicht weiter constatirten Formel einer Dibromdimilchsäure $C_6H_8Br_2O_5$. — Die Versuche werden von Ph. de Clermont in Paris fortgesetzt.

(Ann. Ch. Pharm. 148, 208.)

Untersuchung einer rostartigen Kruste aus dem Feuerrohre eines Dampfkessels. Von Dr. D. Cunze. — In dem Feuerrohre eines mit Braunkohlen geheitzten Kessels hatten sich in Folge von Undichtheiten in der Wandung starke Krusten von poröser Beschaffenheit und gelber Farbe angesetzt Diese Masse wurde mit Wasser ausgezogen und die saure Lö-

sung zur Krystallisation verdampft. Aus der Lösung schossen dabei wohlausgebildete Octaëder an, die Mutterlauge von diesen enthielt $FeSO_4$ und $Fe_2S_3O_{12}$. Die octaëdrischen Krystalle erwiesen sich als ein Gemisch von isomorphem Thonerde- und Eisen-Ammoniakalaun und zwar in dem Verhältnisse von 57,4 Th. $Al_2S_3O_{12}.NH_4SO_4 + 24HO$ und 44,5 Th. $Fe_2S_3O_{12}.NH_4SO_4 + 24HO$. Die Krystalle waren farblos, die verwitterten Stellen waren gelb. Ueber 64° erwärmt zersetzt sich das Gemisch in wässeriger Lösung, basischer Eisenalaun scheidet sich dann als gelbes Pulver ab. — Auch die Flugasche von normalen Kesseln enthält Alaun, aber in diesem ist kein Eisen enthalten, der Eisenalaun scheint sich nur bei Wassergegenwart zu bilden. Verf. glaubt, dass zunächst durch Einwirkung von der schwefligen Säure der Verbrennungsgase schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd entsteht, und zwar in solchen Mengen, dass die in der Flugasche enthaltene Thonerde das Eisenoxyd nicht abzuscheiden vermag. Ammoniak ist durch die Verbrennungsgase in genügender Quantität gegeben. Dass gerade an den Stellen, an welchen diese Krusten sich bilden, das Feuerrohr stark angegriffen wird, erklärt der Verf. dadurch, dass der Eisenalaun bei höherer Temperatur in basisches Salz und freie Säure zerfällt, dass diese freie Säure von dem durchsickernden Wasser aufgenommen und so der Kesselwandung wieder zugeführt wird.

(Z. d. V. f. Rübenz.-Indust. im Z.-V. 1868, 672.)

Ueber Toluylenharnstoff. Von Dr. Emil G. Strauss. — *Schwefelsaures Toluylendiamin* $C_7H_{10}N_2.SO_4H_2 + H_2O$ krystallisirt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer concentrirten Lösung von Toluylendiamin in heissem Wasser in gelblichen, stark doppeltbrechenden monoklinometrischen Säulen. — Eine warme wässerige Lösung dieses Salzes (1 Molec.) wurde zu einer in Eis gekühlten Lösung von Kaliumcyanat (2 Molec.) gesetzt; es entwickelte sich nur wenig Kohlensäure, die Flüssigkeit schied nach wenigen Minuten einen pulverförmigen Körper ab. Die ganze Masse wurde auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen. Der Weingeist löst nur eine unbedeutende Menge eines krystallisirbaren Körpers, der seinem Stickstoffgehalt nach wahrscheinlich der von Märker dargestellte, dem einfach-cyansauren Toluylendiamin isomere Toluylenharnstoff $C_8H_{11}N_3O$ ist. — Das Hauptproduct beim Versuche des Verf.'s bleibt neben Kaliumsulfat unlöslich in Weingeist. Das Kaliumsulfat wird in lauwarmem Wasser aufgelöst, der darin unlösliche Rückstand aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Der so erhaltene *Toluylenharnstoff* $C_9H_{12}N_4O_2$ ist dem zweifach-cyansauren Toluylendiamin isomer. — Er krystallisirt in glimmerartigen Krystallen, aus verdünnteren Lösungen in Nadeln, löst sich schwer in Wasser, nur wenig in siedendem Weingeist. Er schmilzt bei 220°, entwickelt bei weiterem Erhitzen Ammoniak, während Toluylendiamin sublimirt und Cyanursäure im Rückstand bleibt. Er löst sich in Salzsäure und Salpetersäure, die Lösungen scheiden nach kurzer Zeit die betreffenden Salze krystallinisch ab. Er bildet mit Platinchlorid ein in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Doppelsalz. Ein durch Ueberleiten von trockener Salzsäure dargestelltes salzsaures Salz entspricht der Formel $C_9H_{12}N_4O_2,2HCl$. —

(Ann. Ch. Ph. 148, 157.)

Ueber Amylendisulfinsäure.

Von Dr. Franz Ilse.

(Ann. Ch. Pharm. 147, 145.)

Amylendisulfinsäure nennt Verf. eine Säure $C_5H_{10}(SO,OH)_2$, welche bei Einwirkung von Zinkäthyl auf schwefligsauren Chlorkohlenstoff (Sulfotrichlormethylchlorid) entsteht. — Zur Darstellung wird zu einer Lösung von Sulfotrichlormethylchlorid in 3 Thl. alkoholfreiem Aether, welche einige Stunden über neutralem Chlorcalcium getrocknet worden ist, Zinkäthyl unter guter Abkühlung tropfenweise zugesetzt. Die sehr heftige Reaction mässigt sich erst, wenn auf 1 Mol. Sulfotrichlormethylchlorid 2 Mol. Zinkäthyl verbraucht sind; man hört mit dem Zusatz des letzteren auf, wenn keine Einwirkung mehr zu bemerken ist. Man darf das Gefäss nicht sofort aus dem Eiswasser herausnehmen, weil sonst die Flüssigkeit leicht in sehr heftiges Sieden geräth, wahrscheinlich durch das Entweichen von bei der Reaction gebildeten Gasen. Die fast klare Flüssigkeit von eigenthümlichem, stark reizendem an Campher erinnerndem Geruch wird einige Stunden lang am aufsteigenden Kühler im Wasserbad erhitzt, dann der Aether abdestillirt. Der übergegangene Aether enthält eine ganz geringe Menge Schwefeläthyl. Die zurückbleibende dickflüssige Lösung wird zur Zerstörung von überschüssigem Zinkäthyl in viel Wasser gegossen. Die wässerige Lösung enthält neben Chlorzink das Zinksalz der neu entstandenen Säure; sie wird mit Barythydrat versetzt, das Baryum mit Schwefelsäure genau ausgeschieden und die saure Flüssigkeit mit Silbercarbonat neutralisirt. Das amylendisulfinsaure Silber ist löslich, reducirt sich aber sehr leicht, weshalb daraus wieder das Baryumsalz dargestellt und durch sehr häufiges Umkrystallisiren gereinigt wurde.

Amylendisulfinsaures Baryum $C_5H_{10}S_2O_4Ba + 2H_2O$ krystallisirt aus Wasser in glänzenden weissen Schuppen, löst sich in 3 bis 4 Thl. kochendem, in 6 bis 8 Thln. kaltem Wasser, schwer in 90 gräd., so gut wie gar nicht in 99 gräd. Alkohol; verliert bei 100° das Krystallwasser unter partieller Zersetzung und Ausgabe schwefelhaltiger stinkender Producte. — Das *Kaliumsalz* $C_5H_{10}S_2O_4K_2 + 2H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen zerfliesslichen Nadeln, löst sich in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser sehr leicht. — *Zinksalz* $C_5H_{10}S_2O_4Zn + 4H_2O$; dieser Formel entsprechend krystallisirt es aus Wasser, in dem es sich leicht löst, in glänzend weissen, ziemlich grossen Blättern. Löst sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in kochendem, aus dem es beim Erkalten in glänzenden gelblich weissen Schüppchen ausfällt. Das *Bleisalz* $C_5H_{10}S_2O_4Pb$ krystallisirt aus Wasser in glänzenden weissen Blättchen, ist schwer löslich in Alkohol. — Die aus dem Bleisalz abgeschiedene freie Säure bildet nach dem Eindampfen eine dickflüssige, gelbliche nicht krystallisirende Masse, mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, ist mit Wasserdämpfen kaum flüchtig und nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Verf. vermuthet, dass bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Sulfotrichlormethylchlorid zuerst trichlormethylschwefligsaures Zink entstehe:

$$2\,CCl_3, SO_2, Cl + Zn(C_2H_5)_2 = (CCl_3, SO, O)_2Zn + 2\,C_2H_5Cl;$$

dass dieses dann weiter zersetzt werde, etwa folgender Gleichung entsprechend:

$$\underset{\text{trichlormethylschwefligsaures Zink}}{(CCl_3, SO, O)_2Zn} + Zn(C_2H_5)_2 = \underset{\text{amylendisulfinsaures Zink}}{\left(C{C_2H_5 \atop C_2H_5}\right)S_2O_4Zn} + ZnCl_2 + \underset{\text{Chlorkohlenstoff.}}{CCl_4}$$

Der entstehende Chlorkohlenstoff wird dann durch weiteres Zinkäthyl zerlegt in Aethylen, Propylen, Chloräthyl und Chlorzink (siehe Beilstein u. Rieth, Ann. Ch. Pharm. 124, 243). Mit der letzteren Annahme steht im Einklang, dass die bei der Reaction entweichenden Gase von Brom völlig absorbirt werden unter Bildung eines öligen Bromids, dessen Bromgehalt und Siedepunct zwischen dem Bromgehalt und Siedepunct des Aethylen- und des Propylenbromids liegt. — Als Nebenproduct bei der Darstellung der Amylendisulfinsäure beobachtete Verf. ein gelbliches schwefelhaltiges Oel, schwerer als Wasser, leicht in Aether, schwer in Wasser löslich, von sehr scharfem, an Campher erinnerndem Geruch.

Ueber einige neue Derivate des Thiosinnamins.

Von Richard L. Maly.

(Akad. z. Wien 57, 573 u. 58, [1868].)

Einwirkung von Jod auf Thiosinnamin: *Thiosinnaminjodür* $C_4H_8N_2SJ_2$. Aehnlich dem Brom verbindet sich auch ein Molecül Jod mit dem Thiosinnamin. Eine alkoholische Lösung des letztern wurde so lange mit Jodlösung versetzt, bis keine Entfärbung derselben mehr eintrat. Die eingedampfte Flüssigkeit gab reichliche Krystallisation eines Körpers, der durch Waschen von Spuren Jod und nachherigem Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurde und als das Additionsproduct von Thiosinnamin mit zwei Atomen Jod erkannt wurde. Dasselbe bildet spröde, fast farblose Krystallgruppen, beginnt bei 90° zu schmelzen, wobei Zersetzung eintritt, stärker erhitzt entweichen violette Dämpfe, später auch nach Allylverbindungen riechende Körper, bis endlich bei höherer Temperatur vollständige Verflüchtigung eintritt. Das Thiosinnaminjodür ist in Wasser und Alkohol löslich und kann namentlich aus letzteren gut krystallisirt erhalten werden.

Concentrirte Schwefelsäure färbt seine Lösung unter gleichzeitiger Entwicklung von Jodwasserstoffsäure violett. Durch concentrirte Salpetersäure wird Jod als schwarzes Pulver abgeschieden. Silbernitrat entzieht der Verbindung alles Jod, während frisch gefälltes Chlorsilber nur 1 Atom Jod herausreisst und durch Chlor ersetzt, wodurch das

Thiosinnaminjodochlorür $C_4H_8N_2SJCl$ erhalten wird. Eine wässerige Lösung des Dijodürs wurde mit frisch gefälltem Chlorsilber digerirt, nach 24stündigem Stehen vom gebildeten Jod- und überschüssigen Chlorsilber abfiltrirt gab die eingedampfte Lösung einen aus Alkohol in kleinen farblosen Krystallen ausgeschiedenen Körper von obiger Formel, dieselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt zu einer gelblichen Flüssigkeit, die sich bei stärkerem Erhitzen zersetzt.

Thiosinnaminjodocyanür-Cyansilber. Die Verbindung wird entsprechend der vorigen Verbindung mit Cyansilber erhalten. Das Filtrat scheidet nach dem Abdunsten ein weissgelbes, schweres Pulver ab, das einmal ausgeschieden weder in Wasser und Alkohol, noch in Aether und Ammoniak löslich ist. In der Wärme wird es von concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Joddämpfen gelöst. Trocken erhitzt, bläht es sich schlangenartig zu einer dunklen Masse auf, wie Quecksilberrhodanverbindungen. Der gefundene Silbergehalt stimmte annähernd für obige Zusammensetzung als Doppelcyanid.

Thiosinnaminjodäthyl $C_4H_8N_2S.C_2H_5J$. Eine wässerige Lösung von Thiosinnamin löst bei längerem Stehen etwas Jodäthyl auf. Zur Darstellung werden gleiche Molecüle von Thiosinnamin und Jodäthyl in Alkohol gelöst und dies Gemisch zum Verdunsten hingestellt. Ist die Lösung zu einem Syrup eingedampft, so schiessen aus derselben grosse, farblose, wasserhelle, gut ausgebildete Krystalle an. Dieselben lösen sich in jedem Verhältniss in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether und schmelzen bei 72° unzersetzt. Silberlösung entfernt aus der Verbindung alles Jod.

Thiosinnaminjodamyl $C_4H_8N_2S.C_5H_{11}J$. Diese Verbindung wird wie die vorige dargestellt. Sie bildet grosse, farblose, zerfliessliche Krystalle.

Chlorbenzoyl scheint mit Thiosinnamin ebenfalls eine Verbindung einzugehen. Chloräthylen verbindet sich nicht mit demselben.

Einwirkung von Cyan auf Thiosinnamin: *Thiosinnamindicyanür* $C_4H_8N_2S.2CN$. Diese Verbindung wird dargestellt durch Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von Thiosinnamin. Aus der stark nach Cyan riechenden gebräunten Lösung setzen sich nach 24 Stunden grüngelbe, bisweilen auch braungefärbte krystallinische Massen ab. Nach dem Abfiltriren und Waschen derselben erhält man nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ein lockeres Haufwerk glänzender Krystallblättchen von goldgelber Farbe. Bei mässiger Vergrösserung unter dem Mikroskope sieht man lauter gleichgebildete, längliche, hellgelbe Tafeln, die an beiden Enden durch je zwei Flächen abgestutzt sind. Das Thiosinnamindicyanür ist in siedendem Alkohol

ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in den beschriebenen Blättchen wieder ab. Sehr wenig wird es von Benzol und Aether aufgenommen und ist in Wasser unlöslich. Die alkoholische Lösung ist gelb, verändert Lackmus nicht, giebt auch mit Silberoxyd gekocht kein Cyansilber ab. Die über Schwefelsäure oder Chlorcalcium getrocknete Verbindung verliert bei 100° nicht an Gewicht; stärker erhitzt schmilzt sie unter Schwarzfärbung. Mit Aetzkali tritt leicht Lösung ein und beim Erwärmen Ammoniakentwicklung unter Bildung einer kaum gelblichen, hellgrün fluorescirenden Lösung.

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Thiosinnamindicyanür: Oxalylthiosinnamin = Oxalylsulfocarbonylallylharnstoff = $C_6H_6N_2SO_2$. Das Dicyanür löst sich beim Erwärmen leicht in verdünnter Schwefelsäure auf. Beim Erkalten schiessen aus dieser Lösung grosse Gruppen oder Büschel vereinigter citronengelber Nadeln an. In der Mutterlauge ist ausser dieser Verbindung Ammoniumsulfat vorhanden. $C_6H_8N_4S + H_2SO_4 + 2H_2O = C_6H_6N_2SO_2 + (NH_4)_2SO_4$. Das Oxalylthiosinnamin löst sich mässig in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Es schmilzt schon unter Wasser zu öligen Tropfen. Schmelzpunct 89—90°. Auf dem Platinblech verbrennt es mit Flamme. Unter dem Mikroskop betrachtet erblickt man zolllange, dünne Nadeln, die ziemlich platt erscheinen und in lange, langsam verjüngende Spitzen enden, die bisweilen gespalten sind. Die wässerige Lösung reagirt deutlich sauer, wird von Chlorbaryum jedoch nicht getrübt, giebt mit Silbernitrat, Bleizuckerlösung, Barymhydroxyd Fällungen, die sich sofort zersetzen. Die gelbe Lösung des Oxalylthiosinnamins wird durch concentrirte Schwefelsäure entfärbt und giebt darauf Schwefelsäurereaction. Zink und verdünnte Schwefelsäure entwickeln daraus langsam Schwefelwasserstoff, bei gleichzeitiger Entfärbung der Flüssigkeit. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt Lösung und orangerothe Färbung, während Kalilauge keine sichtbare Veränderung hervorbringt.

Einwirkung von Baryumhydroxyd auf Oxalylthiosinnamin. Wird eine warme, wässerige Lösung von Oxalylthiosinnamin mit Baryumhydroxyd bis zur alkalischen Reaction versetzt, so bildet sich ein weisser flockiger, sich bald absetzender Niederschlag. Derselbe wurde mit luftfreiem Wasser gewaschen, abgepresst und getrocknet. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen entwickelt sich daraus ein mit blauer Flamme brennendes Gas. Auf dem Platinblech trat eine kaum bemerkbare Verkohlung ein, der Rückstand entwickelte mit Säuren Kohlensäure. Es lag demnach hier ein Oxalat vor. Die vom Baryumoxalat abfiltrirte und durch Kohlensäure vom Baryum befreite Lösung wurde eingedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildeten sich grosse farblose Prismen von Thiosinnamin: $C_6H_6N_2SO_2 + Ba(OH)_2 = C_4H_8N_2S + BaC_2O_4$.

Einwirkung von Silbernitrat auf Oxalylthiosinnamin. Versetzt man eine wässerige Lösung von Oxalylthiosinnamin mit Silbernitrat, so erhält man einen eigelben flockigen Niederschlag, der bei gewöhn-

licher Temperatur schon unter der Flüssigkeit bald braun und nach längerem Stehen unter Bildung von Schwefelsilber schwarz wird. Hat man die Entschwefelung in der Wärme vorgenommen und vom Schwefelsilber abfiltrirt, so scheiden sich aus der farblos gewordenen Lösung nach einiger Zeit sehr feine weisse seidenglänzende Nädelchen in kleinen Krystallgruppen aus, die sich aus Wasser umkrystallisiren lassen und eine Silberverbindung des entschwefelten Oxalylthiosinnamins darstellen.

Der Oxalylsulfocarbonylallylharnstoff ist also in Oxalylcarbonylallylharnstoff übergegangen: $CS.C_2O_2N.HC_3H_5N = CO.C_2O_2N.HC_3H_5N$. Das Oxalylthiosinnamin sowohl, als auch der Oxalylallylharnstoff zeigt noch ein vertretbares Wasserstoffatom. Wird zum Oxalylthiosinnamin Silbernitrat im Ueberschuss gesetzt und gekocht, so entsteht Silberoxalat und Allylharnstoff. Letzterer wurde nach langsamem Verdunsten des Filtrats vom Silberoxalat in farblosen Prismen vom Schmelzpunct 141° erhalten.

Phenylthiosinnamin und Jod und Brom. Eine alkoholische Lösung von Phenylthiosinnamin (dargestellt durch Addition von Anilin und Senföl) macht viel Jod verschwinden, gerade wie Thiosinnamin, offenbar unter Bildung eines Dijodürs, jedoch krystallisirte die Lösung weder in der Kälte, noch nach dem Abdunsten. Nach langem Stehen wurde sie zu einem dicken, klaren, farblosen Syrup und blieb so Monate hindurch. Brom wirkt auf Phenylthiosinnamin anders, als auf Thiosinnamin; es tritt eine weitergehende Zerlegung ein, unter Abscheidung von Schwefel; die von letzterem abfiltrirte Flüssigkeit schied bald ein dickes dunkelgelbes Oel aus, das harzig wurde und keine Krystallisationsfähigkeit zeigte.

Einwirkung von Cyan, Phenylthiosinnamindicyanür und Oxalylphenylthiosinnamin. In eine alkoholische Lösung von Phenylthiosinnamin wurde Cyan geleitet; die Flüssigkeit färbt sich bräunlich bis braun, und das Cyanid bleibt gelöst. Man erhält es daraus durch Fällen mit Wasser, Auflösen in Alkohol und Umkrystallisiren als eine zarte aus feinen, sternförmig gruppirten Kryställchen bestehende Masse; sie ist jedoch schwer von Phenylthiosinnamin rein zu erhalten. Wird sie in Alkohol gelöst und mit etwas verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so gesteht die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von langen, sehr feinen Nadeln von Oxalylphenylthiosinnamin.

$$CS.NH_2.NC_3H_5,C_6H_5.(CN)_2 + SH_2O_4 + 2H_2O = CS.NC_2O_2.NC_3H_5,C_6H_5 + SO_4.(NH_4)_2.$$

Um diesen Harnstoff in grösserer Menge darzustellen, wurde die Abscheidung und Krystallisation des Dicyanids umgangen, und gleich die mit Cyan behandelte, ursprüngliche alkoholische Lösung von Phenylthiosinnamin nach einigem Stehen mit verdünnter Schwefelsäure gelinde erwärmt, wobei die ganze Flüssigkeit dick wurde, durch massenhafte Ausscheidung des dabei entstehenden Oxalylphenylthiosinnamins (= Oxalylphenylallylsulfocarbamid). Man filtrirt, presst zwi-

schen Papier die Mutterlauge weg, wäscht mit Alkohol, dann mit Wasser zur Entfernung des Ammoniumsulfates, trocknet und krystallisirt aus heissem Alkohol um. Es ist vortheilhaft, sehr starken oder absoluten Alkohol zu nehmen und recht langsame Abkühlung zu veranlassen. Man erhält dabei prachtvolle Krystallisationen von zolllangen, aber höchst feinen, unter der Flüssigkeit zu grossen Gruppen vereinigten, citrongelben und seidenglänzenden Nadeln, die beim Herausnehmen oder Abgiessen der Mutterlauge sich verfilzen.

Das Oxalylphenylthiosinnamin $C_{12}H_{10}N_2SO_2$ löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in heissem Alkohol mit gelber Farbe, wenig in kaltem. Heisses Benzol löst es auch leicht und giebt beim Abkühlen mit den aus Alkohol gewonnenen gleich aussehende Krystallisationen. Weitere Lösungsmittel sind Aether und Amylalkohol. Kalte mässig concentrirte Salpetersäure wirkt nicht ein, heisse löst unter Entfärbung der Flüssigkeit, die aber keine Schwefelsäurereaction giebt. Concentrirte Schwefelsäure löst es leicht auf, und Wasser fällt es unverändert aus, wenigstens kann man es aus Alkohol wieder in der ursprünglichen Weise krystallisirt erhalten. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und giebt mit Bleiacetat und Silbernitrat keine Fällung, wohl aber bringt letzteres Reagens sehr bald eine Schwärzung und eine reichliche Ausscheidung von Schwefelsilber hervor. Von verdünnter Kalilauge wird das Oxalylphenylthiosinnamin gelöst und durch Salzsäure daraus gefällt; auch kaltes Barytwasser löst es auf, wird aber die Lösung zum Kochen erhitzt, so entsteht ein weisser Niederschlag von Baryumoxalat unter Entfärbung der Flüssigkeit. Eben so wirkt Barytwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn es zu einer alkoholischen Lösung gesetzt wird. Es schmilzt bei 161° C. zu einer klaren gelben Flüssigkeit und erstarrt beim Abkühlen strahlig-krystallinisch.

Einwirkung von Silbernitrat auf Oxalylphenylthiosinnamin: Oxalylphenylallylcarbamid. Eine warme alkoholische Lösung von Oxalylphenylthiosinnamin mit Silbernitrat versetzt, giebt nach kurzer Einwirkung einen reichen Niederschlag von Schwefelsilber, und das Filtrat ist schwefelfrei. Es wurde mit Schwefelwasserstoff entsilbert, bis zur Krystallisation eingedampft, die Krystalle zwischen Papier abgepresst und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt; man erhält lange, schneeweisse, seidenglänzende Nadeln.

Die Verbindung ist Oxalylphenylthiosinnamin, in welcher der Schwefel des Sulfocarbonyls durch Sauerstoff ersetzt wurde:

$$CS.NC_2O_2.NC_3H_5.C_6H_5 + Ag_2O = CO.NC_2O_2.NC_3H_5,C_6H_5 + Ag_2S.$$

Das Oxalylphenylallylcarbamid $C_{12}H_{10}N_2O_3$ löst sich nicht in Wasser, aber schon in sehr verdünntem warmen Alkohol, sehr leicht in starkem Alkohol. Letztere Lösung wird vom Wasser milchig getrübt, und erstarrt bei einiger Concentration zu einem Brei glänzender, weisser, feiner Nadeln. Es löst sich auch leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff und warmen Amylalkohol. Es schmilzt bei 107

bis 108° C. und erstarrt langsam krystallinisch. Mit Metallsalzen entstehen keine Fällungen. Concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz, durch Wasser wird sie daraus wieder abgeschieden; concentrirte Salpetersäure verhält sich ähnlich.

Einwirkung von Barymhydroxyd auf Oxalylphenylthiosinnamin und Oxalylphenylallylcarbamid. Die heisse alkoholische Lösung der geschwefelten Verbindung wurde mit Barytwasser versetzt. Die Lösung verliert die gelbe Farbe und es scheidet sich sogleich ein reichlicher, flockiger, weisser Niederschlag ab, der abfiltrirt, mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen (zur Entfernung des Baryumhydroxyds) und getrocknet ein weisses Pulver darstellt, das als Baryumoxalat erkannt wurde. Das alkoholische Filtrat mit Kohlensäure vom Baryum befreit, gab eingedampft eine Krystallisation von den Eigenschaften des Ausgangsproductes des Phenylthiosinnamins.

$$CS.NC_2O_2.NC_2H_5,C_6H_5 + Ba(OH)_2 = CS.NH_2.NC_3H_5,C_6H_5 + C_2O_2.BaO_2.$$

Das Oxalylphenylallylcarbamid, ebenso behandelt, gab neben Baryumoxalat beim Abdampfen glänzende, weisse, zarte Nadeln von Phenylallylharnstoff mit dem Schmelzpunct 96—97° C.

Tolylthiosinnamin. Das Tolylthiosinnamin wurde von Jaillard (Compt. rend. T. 60) beschrieben. Man erhält es viel einfacher als Jaillard beschrieben, dadurch, dass man eine alkoholische Toluidinlösung und Senföl mischt. Nach Kurzem erstarrt die Flüssigkeit zu einem weissen Krystallbrei, der abgepresst wird. Er enthält zwei Verbindungen, die sich gut von einander durch warmen Alkohol trennen lassen. Die eine löst sich darin sehr leicht und krystallisirt beim Abkühlen in weissen weichen Krystallmassen aus, die getrocknet aus zarten sich fettig anfühlenden Blättchen bestehen. Diese sind Tolylthiosinnamin. Die zweite Verbindung löst sich erst in einer sehr grossen Menge kochenden Alkohols und krystallisirt in harten farblosen Körnern, die ungefähr bei 180° C. schmelzen. Der Schmelzpunct des Tolylthiosinnamins liegt bei 97° C., während Jaillard 112° C. angiebt.

Oxalyltolylthiosinnamin $CS.NC_2O_2.NC_3H_5.C_7H_7$. In eine alkoholische Lösung von Tolylthiosinnamin wurde wie früher Cyangas geleitet, bis die Flüssigkeit stark darnach roch und diese nun nach einigem Stehen mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und schwach erwärmt. Nach dem Abkühlen war die ganze Flüssigkeit dick geworden von einem voluminösen aus gelben Nadeln bestehenden Niederschlag von Oxalyltolylthiosinnamin. Es wurde abgepresst, mit Alkohol und Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Dann stellt die Verbindung lange, goldgelbe, ziemlich schmale und sehr platte, metallähnlich glänzende Nadeln dar, von grosser Zartheit.

Es löst sich leicht in heissem Alkohol, wenig in kaltem, nicht in Wasser. Die alkoholische Lösung reagirt neutral. Auch von Aether, Benzol, Methyl- und Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff wird es

aufgenommen. Es schmilzt bei 157° C. zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die nach wenigen Augenblicken krystallinisch erstarrt. Im Glasrohr lässt es sich vollständig ohne Zersetzung sublimiren. Concentrirte Schwefelsäure löst es zu einer gelben Flüssigkeit, aus der es vom Wasser wieder unverändert ausgefällt zu werden scheint. Silbernitrat giebt in der alkoholischen Lösung nach kurzem einen Niederschlag von Schwefelsilber; Platinchlorid giebt darin nichts, Goldchlorid einen eisenoxydfarbigen Niederschlag. Concentrirte heisse Salpetersäure löst die Substanz unter Entfärbung. Aetzbaryt bewirkt die analoge schon mehrfach beschriebene Zerlegung unter Bildung von Baryumoxalat.

Ueber die Acetylderivate der Kohlenhydrate.

Von P. Schützenberger und Naudin.

(Compt. rend. 68, 814.)

1. *Acetyl-Cellulose.* Wird Cellulose (Baumwolle oder schwedisches Filtrirpapier) in verschlossenen Gefässen mit dem 6—8 fachen Gewicht Essigsäure-Anhydrid auf 180° erhitzt, so löst sie sich zu einem dicken Syrup, der, in Wasser gegossen, weisse Flocken von *Triacetyl-Cellulose* $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ abscheidet. Diese ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in concentrirter Essigsäure und wird von Alkalien leicht unter Rückbildung von Cellulose verseift. Wie lange man auch erhitzt und welch einen Ueberschuss man auch anwendet, nie erhält man eine an Acetyl reichere Verbindung. Die Cellulose ist demnach ein dreiatomiger Alkohol. Wendet man nur 2 Th. Anhydrid an und erhitzt nur auf 150°, so bläht die Baumwolle sich auf, ohne sich zu lösen und es bildet sich gleichzeitig Mono- und Diacetyl-Cellulose, welche die Verf. nicht trennen konnten.

2. *Stärke und Dextrin.* Wird Stärke mit überschüssigem Essigsäure-Anhydrid auf 140° erhitzt, so bläht sie sich stark auf, ohne sich zu lösen und die mit Wasser gewaschene Masse liefert eine weisse, amorphe, in Wasser, Alkohol und *Essigsäure* unlösliche, Jod nicht bläuende Masse, von der Zusammensetzung $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ die durch kaustische Alkalien unter Regeneration von Stärke verseift wird. Erhitzt man das Gemenge aber auf 160°, so löst sich die aufgeblähte Masse zu einem amberfarbenen Syrup, aus welchem Wasser eine weisse, amorphe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, in *Eisessig lösliche* Substanz fällt, welche isomerisch mit der vorigen ist. Sie wird leicht verseift unter Bildung von Dextrin und ist demnach Triacetyl-Dextrin. Mehr als drei Acetylatome lassen sich in die Stärke und das Dextrin nicht einführen. Diese Körper sind demnach gleichfalls dreiatomige Alkohole.

3. *Arabischer Gummi.* Bei mehrstündigem Erhitzen mit unge-

fähr 2 Th. Anhydrid auf 150° bläht es sich auf ohne sich zu lösen. Die mit siedendem Wasser und darauf mit Alkohol gewaschene Masse hinterlässt ein amorphes, weisses, in siedendem Wasser unlösliches Pulver, welches von Alkalien unter Regeneration von löslichem Gummi verseift wird. Dieser Körper ist *Diacetyl-Arabin* $C_6H_8(C_2H_3O)_2O_5$. Wird ein Ueberschuss von Anhydrid (6—8 Th.) angewandt und 5—6 Stunden auf 180° erhitzt, so erhält man ein dem vorigen ähnliches *Triacetyl-Arabin*. Mehr Acetylatome lassen sich nicht einführen.

4. *Inulin*. Das Inulin giebt unter denselben Verhältnissen ein gesättigtes Triacetyl-Derivat, welches in Wasser löslich ist, bitter schmeckt, gegen 110° zu einem Syrup schmilzt und zu einer glasartigen, durchsichtigen und farblosen Masse wieder erstarrt. Von Alkalien wird es leicht verseift unter Regeneration eines weissen, in Wasser unlöslichen und unter 100° schmelzbaren Körpers.

5. *Acetylderivate der Zuckerarten*. Die Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf die Zuckerarten ist sehr energisch, sie beginnt in dem Augenblick, wo das Anhydrid zu sieden beginnt und beendigt sich dann von selbst unter Entwicklung von viel Wärme. Um gesättigte Verbindungen zu erhalten, wurde indessen mit einem Ueberschuss von Anhydrid 24 Stunden in verschlossenen Gefässen auf 170° erhitzt. Die Verseifung kann bei diesen Körpern nicht mit Alkalien ausgeführt werden, weil die Zuckerarten dadurch so leicht zersetzt werden; sie gelingt aber vollständig durch Erhitzen mit Wasser allein auf 160°.

Acetyl-Glycose. Ein Theil Traubenzucker wurde mit $2^1/_2$ Th. Anhydrid in offenen Gefässen auf den Siedepunct des letzteren erhitzt. Die sehr heftige Reaction war in wenig Augenblicken beendigt. Das erhaltene und gereinigte Product ist fest, farblos, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure, schmeckt sehr bitter und schmilzt unter 100°. Die Analyse ergab die Formel des *Diacetyl-Traubenzuckers* $C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$.

Wird dieses Product von Neuem auf 140° mit ungefähr dem Doppelten seines Gewichtes Anhydrid erhitzt, so entsteht ein zweites festes Derivat, welches in reinem Wasser wenig löslich ist, sich aber in Essigsäure haltigem Wasser, in Alkohol und Aether löst. Diese Verbindung ist *Triacetyl-Traubenzucker*. Wird endlich diese Verbindung mit einem grossen Ueberschuss von Anhydrid 24 Stunden auf 160° erhitzt, so entsteht eine gesättigte, der vorigen ähnliche Verbindung, die aber in Essigsäure haltigem Wasser unlöslich ist. Wird die Flüssigkeit in Wasser gegossen, so entsteht ein zäher Niederschlag, der durch Waschen mit Wasser, Lösen in Alkohol, Behandeln mit Thierkohle und Verdunsten der filtrirten Lösung rein erhalten wird. Die Analyse ergab die Formel $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. Vielleicht ist die Zusammensetzung $C_6H_6(C_2H_3O)_4O_5$, jedoch passen dafür die Resultate der Analyse weniger.

Rohrzucker liefert unter denselben Umständen ein gesättigtes Derivat, welches sich in keiner Weise von dem aus Traubenzucker unterscheidet.

Milchzucker löst sich beim Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid (im Original steht wahrscheinlich in Folge eines Schreibfehlers avec l'acide acetique) auf 140° vollständig. Die Lösung liefert beim Eingiessen in Wasser einen zähen Niederschlag, der rasch pulverig wird, gegen 52° erweicht und nach der Formel $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$ oder $C_6H_6(C_2H_3O)_4O_5$ zusammengesetzt ist.[1])

Ueber Diazophenole.

Von **Schmitt** und **Glutz**.

(Deut. chem. Gesellsch. Berlin 1869, 51.)

Wird eine mit Ortho- oder Metadiazophenol versetzte gesättigte wässerige Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium zum Kochen erhitzt, so erfolgt rasche Auflösung ohne Stickstoffentwicklung. Die erkaltende, stark gelb gefärbte Lösung scheidet bald kleine aber deut-

---

1) Die interessanten Resultate der obigen Versuche stehen vollkommen im Einklang mit einer Ansicht, welche ich mir seit längerer Zeit über die Constitution der Kohlenhydrate gebildet habe. Alle diese Körper sind gesättigte Abkömmlinge des Hexylwasserstoffs C_6H_{14} und zwar Derivate eines 7säurigen Alkohols $C_6H_7(HO)_7$. Dieser Alkohol ist, weil er 2 Hydroxylatome an einem Kohlenstoffatom gebunden enthält, wahrscheinlich nicht existenzfähig. Beim Versuch ihn darzustellen, wird er sich eben so wie die Aldehydalkohole (z. B. der Alkohol $CH_3—CH\left\{\begin{array}{l}HO\\HO\end{array}\right.$ beim Freiwerden aus seinem gut bekannten Essigäther $CH_3—CH\left\{\begin{array}{l}C_2H_3OO\\C_2H_3OO\end{array}\right)$ in Wasser und sein erstes Anhydrid $C_6H_7\left\{\begin{array}{l}O\\(HO)_5\end{array}\right.$ zerlegen. Dieses ist der Traubenzucker. Wie die Umwandlung des Mannits in Mannitan $\left(C_6H_8(HO)_6 \text{ in } C_6H_8\left\{\begin{array}{l}O\\(HO)_4\end{array}\right.\right)$ zeigt, verwandeln sich die mehrsäurigen Alkohole sehr leicht in Anhydride. Verliert der Traubenzucker nochmals Wasser, so kann dies auf 2 Weisen geschehen, nämlich 1. dadurch, dass zur Wasserbildung 2 Mol. Traubenzucker zusammentreten; man erhält so das Anhydrid $\begin{array}{l}C_6H_7\left\{\begin{array}{l}O\\(HO)_4\end{array}\right.\\ \quad\;\; O\\C_6H_7\left\{\begin{array}{l}(HO)_4\\O\end{array}\right.\end{array}$, d. i. der Rohrzucker, Milchzucker u. s. w.; oder 2. dass der Wasseraustritt aus einem Mol. Traubenzucker stattfindet. Man erhält dann den dreisäurigen Alkohol $C_6H_7\left\{\begin{array}{l}O\\O\\(HO)_3\end{array}\right.$, d. i. Stärke, Cellulose u. s. w. Die zahlreichen Isomerien bei diesen Verbindungen sind leicht verständlich, sie haben ihre Ursache, wie es scheint, zum Theil in der verschiedenen Constitution des Hexylwasserstoffs, von dem sie sich ableiten, hauptsächlich aber in der ungleichen Gruppirungsweise der O- und HO-Atome. Nach dieser Ansicht ist für die gesättigte Verbindung aus Traubenzucker die Formel $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$ viel wahrscheinlicher, als die zweite Formel von **Schützenberger**. Der Traubenzucker ist unter Verlust von Wasser in den gesättigten Aether des Rohrzuckers übergegangen. Eine sehr interessante Reaction. **Fittig.**

liche Krystalle des gebildeten Natronsalzes aus. Zusatz einer gesättigten Auflösung von Chlorkalium zu der noch klaren Flüssigkeit bewirkt eine raschere und vollständigere Ausscheidung, welche aus dem schwerer löslichen Kalisalze besteht. Durch dreimaliges Umkrystallisiren aus stark verdünntem Weingeist wird das Kalisalz beider Phenole rein erhalten. Die Metadiazoverbindung bildet kleine goldgelbe Schuppen. Diejenige des Orthodiazophenols hellgelb gefärbte Nadeln. Die ausgeführten Analysen stimmen auf eine Verbindung von Diazophenol mit saurem schwefligsaurem Salz. Das metadiazophenolschwefligsaure Kali krystallisirt als $C_6H_4(OH)N_2SO_3Ka + H_2O$. Das Orthosalz ist wasserfrei.

Die Diazosalicylsäure und das Diazotolnol zeigen nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen ein ganz analoges Verhalten. Dichlordiazophenol, dessen Darstellung und Eigenschaften in Nachfolgendem mitgetheilt werden, verbindet sich ebenfalls mit sauren schwefligsauren Alkalien. Zu einer gesättigten wässerigen Lösung von pheuolschwefelsauren Natrium wird Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht, welche vorher mit dem vierfachen Vol. Wasser verdünnt worden ist, in solcher Menge hinzugefügt, als die Bildung von Mononitrophenolschwefelsäure verlangt. Ist die Nitrirung durch Erwärmung auf 40—50° C. eingeleitet, so kann das Gemisch sich selbst überlassen bleiben. Die Flüssigkeit färbt sich dabei tief dunkelbraun und nach längerem Stehen setzt sich das Natronsalz der Nitrophenolschwefelsäure in gut ausgebildeten granatrothen Krystallen ab. Durch Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung derselben lässt sich der Schwefelsäurerest mit Leichtigkeit wieder abspalten und werden dabei noch zwei Wasserstoffatome durch Chlor vertreten. Die gelbrothe Flüssigkeit verliert ihre Farbe in dem Maasse, als sich aus derselben schöne orangefarbene Krystalle ausscheiden, die aus reinem Dichlornitrophenol bestehen, das mit dem von Fischer (diese Zeitschr. N. F. 4, 386) dargestellten übereinstimmt. Die Umwandlung in salzsanres Amidodichlorphenol mit Zinn und Salzsäure verläuft sehr rasch. Die Schwerlöslichkeit der Amidoverbindung in starker Salzsäure ermöglicht die Trennung vom Zinn ohne Schwefelwasserstoff. Es ist nur nothwendig, die vom unangegriffenen Zinn abgegossene Lösung mit dem gleichen Vol. starker Salzsäure zu übergiessen, die abgeschiedene Krystallmasse zwischen Gypsplatten abzupressen, in wenig Wasser zu lösen und noch einmal mit Salzsäure zu fällen, um zur reinen Verbindung zu gelangen. Mit Leichtigkeit verwandelt sich das salzsaure Amidodichlorphenol mit salpetriger Säure in die entsprechende Diazoverbindung, welche salzsäurefrei ist. Die Azotirung kann sowohl in wässeriger als alkoholischer Lösung vorgenommen werden. Im ersten Fall fällt es aus der Flüssigkeit als ein gelb-braunes flockiges Pulver nieder, das sich trocknen und aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Es hat die Formel $C_6H_2Cl_2ON_2$. — Eine Beobachtung, die bei der Darstellung der Nitrophenolschwefelsäure nach der beschriebenen Art gemacht worden ist, ist folgende. Wird das Natronsalz dieser Säure mit einem Ueber-

schuss von starker Salpetersäure behandelt, so gelingt es leicht die Nitrirung und Oxydation bis zur Bildung von Pikrinsäure zu treiben. 100 Th. Phenol können so in 150 Th. Pikrinsäure mit 4—5 Aeq. Salpetersäure umgewandelt werden.

Die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther.

Von A. W. Hofmann.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 116.)

Einwirkung des Aethylalkohols auf das Aethylsenföl. Digerirt man eine Mischung von Aethylsenföl mit absolutem Alkohol bei 110°, so ist schon nach einigen Stunden die Vereinigung beider Körper vor sich gegangen. Beim Oeffnen der Röhre entweicht kein Gas, der Geruch des Senföls ist verschwunden und auf Zusatz von Wasser zu der Flüssigkeit fällt ein wenig angenehm lauchartig riechendes Oel $CS.(C_2H_5)NH.OC_2H_5$ zu Boden, welches nur mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt zu werden braucht, um im Zustande der Reinheit erhalten zu werden. Der Siedepunct liegt zwischen 204 und 208°.

Unter dem Einflusse des Wassers, zumal in der Gegenwart von Säuren oder Alkalien, zerfällt $CS.(C_2H_5)NH.OC_2H_5$, das halb geschwefelte Aethylurethan, in Alkohol, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Aethylamin. Bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure wird statt Kohlensäure und Schwefelwasserstoff Kohlenoxysulfid erhalten.

Die eben beschriebene Verbindung kann auch durch die Einwirkung alkoholischer Natronlösung auf das Aethylsenföl erhalten werden. Durch die Einwirkung des Natriumhydrats entsteht aber stets auch das entsprechende Natriumsalz, endlich wird ein Antheil Senföl unter Bildung von Natriumcarbonat, Natriumsulfid und Aethylamin vollkommen zersetzt.

Einwirkung des Aethylmercaptans auf das Aethylcyanat. Mercaptan und Cyansäureäther mischen sich unter Wärmeentwicklung. Durch mehrstündige Digestion beider Körper bei 120° verschwindet alsbald der characteristische Geruch des ersteren wie des letzteren; der entstandene Körper gleicht, was den Geruch anlangt, dem halbgeschwefelten Aethylurethan, von dem er sich offenbar nur in der relativen Stellung des Sauerstoff- und Schwefelatoms unterscheidet.

Diese Verbindung $CO.(C_2H_5)NH.SC_2H_5$ ist schwerer wie Wasser und siedet zwischen 204—208°. Bei der Einwirkung des Wassers, zumal in Gegenwart von Säuren und Alkalien, zerfällt sie in Aethylmercaptan, Kohlensäure und Aethylamin.

Einwirkung des Aethylmercaptans auf das Aethylsenföl. Die beiden Flüssigkeiten vereinigen sich nach mehrstündiger Digestion bei 120° zu einem Körper, welcher ein höheres Volumgewicht als Wasser

besitzt und in welchem der characteristische Geruch sowohl des Mercaptans als auch des Aethylsenföls vollkommen verschwunden ist. Es lässt sich nicht bezweifeln, dass hier das geschwefelte Aethylurethan $CS.C_2H_5.HN.SC_2H_5$ vorliegt, welches sich aber nicht durch Destillation reinigen lässt, da es zerfällt.

Einwirkung des Alkohols auf das Allylsenföl. Digerirt man eine Lösung von Senföl in Alkohol einige Stunden lang bei einer die Siedhitze des Wassers nur wenig übersteigenden Temperatur, so fällt alsdann Wasser aus der Lösung ein lauchartig riechendes Oel, welches etwas schwerer ist wie Wasser und gerade wie die von Will (Ann. Ch. Pharm. 52, 30) aus Senföl mit alkoholischem Kali erhaltene Verbindung $C_{14}H_{25}N_3S_2O_2$ bei 210—215° siedet. Die Reaction bei dem Allylsenföl verläuft also genau so, wie bei der äthylirten Verbindung und man hat hier: $CS.C_3H_5,HN.OC_2H_5$, und nicht eine Verbindung nach der Formel von Will.

Einwirkung des Alkohols auf das Phenylsenföl. Bei 110—115° vereinigen sich die Verbindungen und die erhaltene Lösung in Wasser gegossen erstarrt zu einer Krystallmasse, welche man nur mit Wasser zu waschen und einmal aus Alkohol umzukrystallisiren braucht, um sie vollkommen rein zu erhalten. Die Krystalle $CS.C_6H_5,HN.OC_2H_5$ schmelzen bei 65°.

Bei der Destillation zerlegt sich dieser Aether theilweise in seine Bestandtheile; setzt man bei der Destillation Phosphorsäureanhydrid zu, so wird der Alkohol festgehalten und es destillirt Phenylsenföl, dem aber stets eine nicht unerhebliche Menge Phenylcyanat beigemengt ist. Das halbgeschwefelte Phenylurethan kann auch, obwohl weniger vortheilhaft, aus dem Diphenylsulfocarbamid erhalten werden, welches bekanntlich der Ausgangspunct für die Darstellung des Phenylsenföls ist. Die Lösung des Phenylsulfocarbamids in Alkohol muss aber einen Tag lang bei 140—150° erhalten werden und selbst dann noch ist die Umwandlung niemals ganz vollständig. Der Urethan bildet sich begreiflich unter Ausscheidung von Anilin.

Einwirkung des Aethylmercaptans auf das Phenylsenföl. Diese Verbindungen geben das *geschwefelte Phenylurethan* $CS.C_6H_5,HN.OC_2H_5$. Es ist eine schöne krystallinische Verbindung, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Ihr Schmelzpunct liegt bei 56°.

Bei Gelegenheit der Arbeit über das Phenylcyanat (Ann. Ch. Pharm. 74, 17) hatte Verf. gefunden, dass sich dieser Körper mit den Alkoholen lebhaft vereinigt und dass sich auf diese Weise schön krystallisirte Verbindungen bilden, die er wegen der Schwierigkeit, sie in grösserer Menge zu erhalten, nur unvollkommen untersuchen konnte. Er hatte sie gleichwohl auf Grund einiger Annäherungsanalysen als das Phenylurethan der Methyl- und Aethylreihe $CO.C_6H_5,HN.OCH_3$ und $CO.C_6H_5,HN.OC_2H_5$ angesprochen. Irgendwelche Zweifel über die Natur dieser Verbindungen, welche noch hätten geblieben sein können, sind durch die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche gelöst.

Ueber die Monochlorcrotonsäure und ihre Salze.

Von Otto Froelich.[1])

(Jenaische Zeitschrift 5, 82.)

Das bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid (2 Mgt.) auf Aethyldiacetsäure (1 Mgt.) entstehende Product liefert — in kalt gehaltenes Wasser gegossen — zwei neue chlorhaltige Säuren, beide krystallisirt und unter sich isomer, und ausserdem ein Oel, das sich der Hauptsache nach als der Aethyläther jener erweist. Die eine der Säuren besitzt den Schmelzpunct 94°, ist in Wasser sehr leicht löslich und destillirt mit Wasserdämpfen nur schwer über; die andere schmilzt bei 59,5°, ist in Wasser nur wenig löslich und geht mit Wasserdämpfen sehr leicht über. Die letztere Säure, welche allein bis jetzt einer eingehenderen Untersuchung unterworfen worden ist, hat Geuther mit dem Namen „Monochlorcrotonsäure" belegt, da dieselbe die Zusammensetzung $C^4H^5ClO^2$ ($C = 12$, $O = 16$) besitzt und mit Natriumamalgam behandelt, die von Schlippe aus Crotonöl erhaltene flüssige Crotonsäure liefert.[2]) Durch wiederholte Destillation mit Wasser wird die rohe Monochlorcrotonsäure von anhängendem Farbstoff befreit und stellt dann weisse, sehr leichte, nadelförmige Krystalle dar. Aus concentrirter, wässeriger Lösung scheidet sie sich in farblosen, durchsichtigen, vierseitigen Prismen mit schief augesetzter Endfläche aus. Vollständig rein wird sie durch Destillation für sich erhalten, wobei sie nicht im Mindesten eine Zersetzung erleidet und geringe Spuren von einem harzartigen Körper hinterlässt.

Die reine Monochlorcrotonsäure schmilzt bei 59,5° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 55,5° wieder krystallinisch erstarrt. Ueber ihren Schmelzpunct erhitzt, sublimirt sie zum Theil und geräth ins Sieden bei 194,8° (corr.); das flüssige Destillat erstarrt sehr rasch zu einer weissen, dichten Masse von krystallinischer Structur. Sie besitzt einen schwachen, etwas stechenden Geruch und sauren Geschmack. Flüchtig ist sie in bedeutendem Maasse: in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, sublimirt sie schon bei Zimmertemperatur. In

1) Vom Verf. eingesandt.

2) Neuere Versuche haben gezeigt, dass die bei 94° schmelzende Säure: $C^4H^5ClO^2$ bei der Behandlung ihres Natronsalzes mit Natriumamalgam in eine Säure übergeht, welche in ihrer Gestalt, in ihrem Schmelzpunct und Siedepunct völlig übereinstimmt mit der von Will und Körner zuerst, und darauf von Claus aus Cyanallyl dargestellten, von Bulk dann weiter untersuchten, *festen*, gut krystallisirenden Säure, welche ebenfalls mit dem Namen Crotonsäure belegt worden ist. Es existiren also wenigstens 2 Säuren $C^4H^6O^2$ mit Sicherheit, nämlich die von Schlippe aus dem Crotonöl abgeschiedene und von mir aus der wahren Monochlorcrotonsäure (Schmelzp. 59,5°) künstlich dargestellte, bei 171,9° siedende, bei — 15° noch flüssige Säure und die aus Cyanallyl und, wie oben erwähnt, dargestellte, feste, bei 72° schmelzende und bei 187,4° siedende Säure. Ob die Methacrylsäure Frankland's eine dritte verschiedene Säure darstellt, wie es möglich ist, lässt sich noch nicht entscheiden. A. Geuther.

Wasser ist sie in nicht grosser Menge löslich: bei 7° lösen 79 Gewichtstheile Wasser 1 Gewichtstheil Säure. Dagegen von Alkohol und Aether wird sie sehr leicht in bedeutender Menge aufgenommen. Sie ist eine ziemlich starke Säure: die kohlensauren Salze zersetzt sie sehr rasch, meist schon in der Kälte, doch ist sie schwächer als Essigsäure, wie der Umstand beweist, dass das in Wasser sehr schwer lösliche Kupfersalz der Monochlorcrotonsäure von Essigsäure leicht gelöst wird und dann beim Abdunsten die erstere Säure neben Kupferacetat auskrystallisirt. Ihrer Basicität nach ist sie unter die einbasischen Säuren zu stellen, denn sie giebt mit derselben Basis im Allgemeinen (vielleicht das Ammoniumsalz ausgenommen) nur ein Salz.

Monochlorcrotonsaures Kali $C^4H^4ClO^2, K + H^2O$. Wird durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kali und durch allmäliges Abdunsten der Lösung über Schwefelsäure in kleinen farblosen Tafeln und Nadeln erhalten, die dem rhombischen System anzugehören scheinen. Die Krystalle sind sehr leicht löslich und werden bei längerem Liegen an der Luft feucht; andererseits verwittern sie im Exsiccator über Schwefelsäure sehr rasch.

Monochlorcrotonsaures Natron $2(C^4H^4ClO^2, Na) + H^2O$. Wie das Kalisalz dargestellt, bildet dasselbe atlasglänzende, oft federförmig an einander gereihte Krystalle von weisser Farbe, ebenfalls in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, über Schwefelsäure langsam verwitternd.

Monochlorcrotonsaures Ammoniak $C^4H^4ClO^2(H^4N) + C^4H^4ClO^2, H + H^2O$. Die Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak scheidet, über Schwefelsäure gestellt, nach und nach ein Salz in weissen, krystallinischen Krusten ab.

Monochlorcrotonsaurer Baryt $C^4H^4ClO^2, Ba + H^2O$. Wird erhalten durch genaues Neutralisiren mit Barytwasser oder durch Zersetzen von kohlensaurem Baryt: die erste Methode liefert bei Anwendung der nur mit Wasserdämpfen destillirten Säure gelb gefärbte, die letztere hingegen farblose und durch starken Glanz ausgezeichnete Krystalle. Dieselben stellen meist vierseitige Prismen mit schief angesetzter Endfläche dar, erscheinen aber auch mitunter abgeplattet in Tafelform. In Wasser leicht löslich. Lassen, über Schwefelsäure gestellt, keine Verwitterungsstellen wahrnehmen.

Monochlorcrotonsaurer Kalk $2(C^4H^4ClO^2, Ca) + 3H^2O$. Stellt mittelst kohlensauren Kalks gewonnen einfache tetragonale, meist hohle Prismen dar, die anfangs farblos und durchsichtig sind, aber in Folge der Verwitterung sehr rasch matt und weiss werden. In Wasser leicht löslich. Ueber Schwefelsäure gestellt, verlieren sie das Krystallwasser vollständig.

Monochlorcrotonsaure Magnesia $2(C^4H^4ClO^2, Mg) + 5H^2O$. Krystallisirt, dem Kalksalz analog dargestellt, in farblosen, durchsichtigen, dünnen Tafeln, die dem monoklinen System angehören. In Wasser sehr leicht löslich. Verwittert allmälig selbst in gut verkorkten Gefässen, sehr rasch über Schwefelsäure.

Vom Eisen konnte kein wohl krystallisirendes Salz erhalten werden, dagegen wohl von den übrigen Metallen der Eisengruppe mittelst der betreffenden Carbonate.

Monochlorcrotonsaures Nickeloxydul $(C^4H^4ClO^2)^2Ni + 6H^2O$. Krystallisirt in regelmässig ausgebildeten rhombischen Tafeln von hellgrüner Farbe, die sich in Wasser leicht lösen und über Schwefelsäure rasch verwittern, eine weisslich grüne Färbung annehmend.

Monochlorcrotonsaures Kobaltoxydul $(C^4H^4ClO^2)^2Co + 6H^2O$. Bildet ebenfalls einfache rhombische Tafeln, die eine pfirsichblüthrothe Farbe und starken Glanz besitzen. Leicht löslich in Wasser. Ueber Schwefelsäure verwittern die Krystalle sehr rasch, indem ihre Farbe in Violett und Blau übergeht.

Monochlorcrotonsaures Manganoxydul $(C^4H^4ClO^2)^2Mn + 2H^2O$. Scheidet sich aus der wässerigen Lösung in farblosen, rhombischen Krystallen aus; es sind meistens dicke Tafeln, die namentlich auf der Basis stark glänzen. In Wasser sehr leicht löslich. Verwittert über Schwefelsäure sehr langsam, einen schwach röthlichen Schein annehmend.

Monochlorcrotonsaures Zinkoxyd $2[(C^4H^4ClO^2)^2Zn] + 5H^2O$. Stellt farblose, glänzende rhombische Krystalle dar, meist in Tafelform. In Wasser ziemlich leicht löslich. Verwittert nicht an der Luft, selbst nicht über Schwefelsäure.

Monochlorcrotonsaures Thalliumoxydul. Neutralisirt man die mit Wasser übergossene Säure unter Erwärmen mit kohlensaurem Thalliumoxydul, so scheidet sich schon während des Erkaltens ein weisses, fein krystallinisches Pulver aus; bei weiterem Abdunsten der Lösung schiessen schliesslich farblose, langgestreckte Tafeln an, die dem monoklinen System angehören. Ob die beiden Formen verschiedene Zusammensetzung haben, ist nicht entschieden worden; der letzteren kommt gemäss der vorgenommenen Wasserbestimmung die Formel: $(C^4H^4ClO^2)^2Th + H^2O$ zu.

Monochlorcrotonsaures Bleioxyd $(C^4H^4ClO^2)^2Pb + 4H^2O$. Durch längeres Digeriren von Bleiweiss mit den Säurekrystallen in Wasser erhalten, stellt dasselbe weisse, seidenglänzende, concentrisch gruppirte Nadeln dar, die ziemlich schwer in Wasser sich lösen und über Schwefelsäure allmälig verwittern.

Monochlorcrotonsaures Kupferoxyd. Erwärmt man frisch gefälltes kohlensaures Kupferoxyd mit den Säurekrystallen in Wasser, so nimmt dieses nur eine ganz schwachbläuliche Färbung an, dagegen bildet sich ein schwerlösliches, krystallinisches Kupfersalz. Aus der kochend heiss filtrirten Lösung scheiden sich beim allmäligen Abdunsten über Schwefelsäure zweierlei Arten von Krystallen aus: rhombische Prismen von blauer Farbe und tetragonale Combinationen von Prisma und Pyramide, dunkelgrün gefärbt. Die erstere Art nimmt im Luftbad schon bei 80° die grüne Farbe der anderen an; umgekehrt wird letztere, mit Wasser erwärmt, allmälig blau: beide unterscheiden sich demnach wahrscheinlich nur durch einen verschiedenen

Gehalt an Krystallwasser. Die Entstehung der verschiedenen Formen hängt — soweit die Untersuchungen reichen — von der Temperatur allein ab: bei der einen Darstellung im Frühjahr krystallisirten beide zusammen, bei der zweiten im Sommer nur die grüne aus unter gleichen Bedingungen bereiteten Lösungen. Ueber Schwefelsäure verwittern sie allmälig.

Die *grünen* Krystalle sind $2[(C^4H^4ClO^2)^2Cu] + 3H^2O$. Beim Versetzen einer Lösung von monochlorcrotonsaurem Natron mit neutraler Lösung von Kupfersulfat oder Kupferacetat entstehen krystallinische Niederschläge, die, ausgewaschen und getrocknet, im ersteren Falle ein blaugrünes, im letzteren ein hellblaues Pulver darstellen. Ueber Schwefelsäure verwittern beide Salze, indem ihre Farbe immer lichter wird; im Luftbad bis 100° erwärmt, nehmen sie die Farbe des Schweinfurter Grün an. Auf dem Platinblech erhitzt, zersetzen sie sich unter schwacher Explosion und Ausstossung eines sauren und stechend riechenden Dampfes. Im Röhrchen schwach erwärmt, geben sie Wasser und ziemlich viel unzersetzte Säure ab.

Die *Quecksilbersalze der Monochlorcrotonsäure* scheinen ebenfalls wohl characterisirte Verbindungen zu sein. Die Säure löst gefälltes Quecksilberoxyd allmälig auf unter gleichzeitiger Abscheidung eines weissen, feinen Krystallpulvers, das nur in vielem heissen Wasser löslich ist. Beim Versetzen einer neutralen Lösung von unserem Natronsalz mit einer solchen von salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt sofort ein ebenfalls fein krystallinischer Niederschlag von weisser Farbe, in heissem Wasser nur wenig löslich.

Monochlorcrotonsaures Silberoxyd $(C^4H^4ClO^2)^2Ag$ (Ag = 216). Durch Fällung des Natronsalzes mit Silbernitrat gewonnen, stellt dasselbe einen weissen, krystallinischen Niederschlag dar, der in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Beim allmäligen Abdunsten einer heissgesättigten Lösung setzen sich atlasglänzende, am Lichte sich rasch schwärzende Blättchen, meist federförmig an einander gereiht, an den Gefässwandungen ab. Das lufttrockene Silbersalz verliert weder über Schwefelsäure noch bei einer Temperatur von 100—105° an Gewicht; es enthält demnach kein Krystallwasser.

Monochlorcrotonsäure-Aethyläther $C^4H^4ClO_2(C^2H^5)$. Wird dargestellt, indem man die Säurekrystalle mit etwa der doppelten Menge absolutem Alkohol, der mit Salzsäuregas gesättigt worden ist, übergiesst und das Gemisch gut verschlossen mehrere Tage bei gelinder Wärme digerirt. Nach mehrmaligem Schütteln löst sich die Säure auf und es bildet sich eine Flüssigkeit, aus der sich auf Zusatz von Wasser ein ziemlich schwerflüssiges, zu Boden sinkendes Oel ausscheidet. Mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen und schliesslich mit Chlorcalcium entwässert, destillirt dasselbe fast vollständig zwischen 158 und 159° über.

Der Monochlorcrotonsäure-Aethyläther ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch und kühlendem Geschmack. Er besitzt den corr. Siedepunct 161,4° und bei 15° das specifische

Gewicht 1,113. In Wasser nur wenig löslich, dagegen leicht in Alkohol und Aether. Reagirt nicht auf Pflanzenfarben, weder für sich, noch mit Wasser. Mit einer Lösung von kohlensaurem Natron wird er beim Erwärmen umgesetzt in Natronsalz und Alkohol.

Monochlorcrotonsäure-Methyläther $C^4H^4ClO^2(CH^3)$. Analog dem Vorigen erhält man beim längeren Stehenlassen von Säurekrystallen und von mit Saltzsäuregas gesättigtem Methylalkohol eine ölige Verbindung, die bis auf unbedeutende Mengen zwischen 139 und 141° überdestillirt.

Der Monochlorcrotonsäure-Methyläther ist ebenfalls eine farblose, ölige Flüssigkeit von durchdringendem ätherischen Geruch und stark kühlendem Geschmack; er siedet bei 142,4° (corr.) und hat bei 15° das specifische Gewicht 1,143. In Alkohol weniger löslich als der Aethyläther, in Wasser fast unlöslich.

Ueber das Vorkommen von Wasserstoffsuperoxyd in der Luft.

Von Heinr. Struve.

Gelegentlich einer systematisch fortgesetzten Untersuchung des Wassers des *Kur's* beobachtete ich regelmässig, dass nach jedem Regen oder Schneefall das Wasser mit Jodkaliumkleister und Schwefelsäure die Gegenwart der salpetrigen Säure verrieth. 24 Stunden nach dem Aufhören der Niederschläge blieb aber die Reaction aus. Die Stärke der Reaction war überaus verschieden, in der Regel trat sie erst nach 1—2 Stunden ein, doch bläute sich die Stärke zuweilen auch momentan. Dieses veranlasste mich die Niederschläge selbst genauer zu untersuchen und daraus, wie aus dem Studium der Arbeiten Schönbein's, ergab sich mir, dass zwischen *Ozon*, *Wasserstoffsuperoxyd* und *salpetrigsaurem Ammoniak* ein engerer Zusammenhang bestehen müsse, wie denn Schönbein bereits nachgewiesen hat, dass bei der langsamen Verbrennung von Phosphor diese drei Körper gleichzeitig entstehen. So gelang es mir denn am 25/13. Febr. nach einem starken Schneefall, am 29/17. und 30/18. März nach starken Regengüssen mit Hagel und später nach einem Gewitter Wasserstoffsuperoxyd in der Luft nachzuweisen. Ob dieser Körper immer in der Luft vorhanden ist, wage ich nicht zu entscheiden: in manchen Regenwasserproben konnte ich nichts davon nachweisen. Merkwürdig ist, dass Schönbein diesen Körper ganz übersehen hat, in dem von ihm untersuchten Schneewasser (vom 6. Jan. 1867) war offenbar HO_2 enthalten. Dumas und namentlich Frémy haben aus theoretischen Gründen die Anwesenheit von HO_2 in der Luft für möglich gehalten, was Houzeau zu Versuchen Veranlassung gab, aus denen er folgerte (d. Ztschr. N. F. 4, 375), dass HO_2 niemals in der Luft angetroffen würde.

Meine Versuche ergeben, ausser dem bereits oben angeführten, dass 1. die Aenderung, welche das Ozonpapier in der Luft erleidet, vom Ozon und HO_2 zusammen hervorgerufen wird; 2. freie Kohlensäure die Jodkaliumlösung zersetzt unter Bildung von HJ und saurem kohlensauren Kali; 3. wenn die eben angegebenen Verhältnisse bei Gegenwart von HO_2 stattfinden, stets eine Jodausscheidung erfolgt; 4. das sicherste Reagenz zum Nachweis geringer Spuren von HO_2 das PbO ist, durch Bildung von PbO_2.

Zur Nachweisung vom HO_2 im Schnee oder Regenwasser setze ich zu ungefähr 25 Cc. Wasser 5 Tropfen einer klaren Jodkalium-Stärkelösung und darauf einen Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak. Sind nur Spuren von HO_2 vorhanden, so tritt sehr bald die Blaufärbung ein, die aber bei geringen Spuren nach einigen Augenblicken wieder verschwindet. Bleibt die Reaction aus, so wiederholt man den Versuch mit einer verdünnteren Eisenlösung und ist auch hier das Resultat negativ, so erwärme man etwa 50 Cc. Wasser einige Augenblicke bis auf 60°, verfahre dann, nach dem vollständigen Abkühlen, wie früher. Das Erwärmen ist nöthig, weil freie Kohlensäure die Reaction von HO_2 auf Eisenoxydsalze bedeutend schwächt.

Gleichgültig ob bei diesem 1. Versuche HO_2 gefunden wurde oder nicht, setzt man zu 100 Cc. Wasser 4 Tropfen einer klaren Lösung von Bleioxyd-Kali und dann nach und nach einige Tropfen von basisch-essigsaurem Bleioxyd, bis ein deutlicher Niederschlag entsteht. Darauf schüttelt man gut um, lässt absitzen, sammelt nach einigen Stunden den Niederschlag auf einem kleinen Filter und wäscht ihn mit Wasser. Bei Anwesenheit der geringsten Spuren von HO_2 enthält der Niederschlag PbO_2, das man folgendermassen nachweist.

In 2 kleine Porzellanschalen wird je 1 Tropfen der Jodkalium-Stärkelung gegeben, dazu je 2 Tropfen Wasser und schliesslich vermittelst eines Glasstabes in beide Schalen etwas von dem Bleiniederschlage. Bei Gegenwart von PbO_2 tritt ziemlich rasch Blaufärbung ein, dieselbe erfolgt dann augenblicklich auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Essigsäure zum Inhalte der einen Schale (vgl. Schönbein, Zeitschr. anal. Chem. 1865, 117). Diese empfindliche und characteristische Reaction lässt keine andere Deutung zu, als das Vorhandensein von HO_2. Höchstens könnte man daraus die Gegenwart von absorbirtem Ozon vermuthen. Dagegen spricht aber folgendes. Lässt man durch Wasser, welches mit PbO geprüft PbO_2 lieferte, Kohlensäure hindurchstreichen und erwärmt dann zur Entfernung von CO_2, so liefert das Wasser mit PbO wieder PbO_2, wie vordem.

Quantitative Bestimmungen des HO_2 habe ich noch nicht ausgeführt, doch lässt sich aus der relativen Stärke der Reactionen entnehmen, dass das Vorkommen im Schneewasser ein grösseres ist als im Regenwasser bei Hagel oder Gewitter und hier wiederum grösser als in gewöhnlichem Regenwasser.

Gleichzeitig mit HO_2 habe ich stets auf *salpetrige Säure* und

Ammoniak geprüft (nach A. Schöyen, Zeitschr. anal. Ch. 1863, 330) und *stets* diese beiden Körper nachweisen können, so dass das Auftreten von HO_2 das Vorhandensein von salpetrigsaurem Ammoniak nicht ausschliesst.

Tiflis, d. 14/2. April 1869.

Ueber einige Methylenderivate.

Von A. Butlerow.

I. *Chlormethylen.* Vor etwa zehn Jahren erhielt ich Chlormethylen CH_2Cl_2, indem ich Chlor auf Jodmethylen einwirken liess. Der Körper war damals nur in sehr geringer Menge erhalten; die Chlorbestimmung gab Zahlen, welche der Theorie nicht vollkommen entsprachen, jedoch keinen Zweifel liessen, dass dem erhaltenen Körper die Zusammensetzung CH_2Cl_2 zukam. Die Substanz siedete zwischen 40—42⁰ und war, wie es schien, nicht ganz rein. Ich habe schon damals den Unterschied zwischen dem Kochpuncte meines Chlormethylens und dem des einfachgechlorten Chlormethyls von Regnault, welchem dieser Forscher den Kochpunct 30,5 zuschreibt, hervorgehoben. Dieser Unterschied führte zur Voraussetzung, es sei hier ein Fall von Isomerie vorhanden. Die Ansichten über die chemische Structur, welche sich später entwickelten, machten jedoch eine solche Voraussetzung sehr schwankend; nach denselben ist eine Isomerie des Molecüls CH_2Cl_2 unmöglich. Die nähere Untersuchung von Chlormethylen gewann demzufolge an Interesse und ich habe sie von Neuem unternommen. Ich hatte anfangs die Absicht, mein aus Jodmethylen dargestelltes Chlormethylen mit der Verbindung von Regnault zu vergleichen, während meiner Arbeit erschien aber die Notiz von Perkin (d. Zeitschr. N. F. 4, 714) über das durch Reduction von Chloroform entstehende Chlormethylen, für welches der letztgenannte Chemiker den Siedepunct 40—42⁰ gefunden hat. Auf meine briefliche Anfrage theilte mir Perkin mit, dass er auch das Chlormethylen von Regnault (einfachgechlortes Chlormethyl) untersucht und für dieses denselben Siedepunct 40—42⁰ gefunden habe. Die beiden auf verschiedene Weisen von ihm dargestellten Substanzen hält Perkin für identisch. Nun blieb mir also noch übrig die Eigenschaften des aus Jodmethylen bereiteten Chlormethylens näher zu studiren.

Zur Bereitung von Chlormethylen wurde das reine, durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Jodoform dargestellte und von der Beimischung des letzteren Körpers durch abermaliges längeres Erhitzen auf 150⁰ mit concentrirter Jodwasserstoffsäure gänzlich befreite Jodmethylen angewandt. Ein ziemlich rascher Strom Chlorgas wurde durch Jodmethylen, welches in einem Destillationsapparate unter einer Schicht Wasser sich befand und bis etwa 50⁰ erhitzt war, geleitet.

Das Chlor wurde vollständig absorbirt und Jod schied sich krystallinisch aus; das Product, welches noch ziemlich viel von unzersetztem Jodmethylen enthielt und durch freies Jod gefärbt war, sammelte sich in der abgekühlten Vorlage. — Um die letzten Spuren von Jodmethylen zu zersetzen, erwies sich eine längere Bearbeitung durch einen langsamen Chlorgasstrom in der Kälte nothwendig. Obgleich das Chlor vom Jodmethylen anfangs begierig absorbirt wird, zersetzt sich das letztere nur langsam, wenn es schon mit einer beträchtlichen Menge von Chlormethylen gemischt ist. Das durch Kalilauge entfärbte jodmethylenhaltige Product wird durch einige Blasen Chlorgas im ersten Moment nur schwach gelb gefärbt, einige Zeit nachdem wird die Färbung hervortretender, indem sich Chlorjod bildet, und erst bedeutend später tritt die braunrothe, durch freies Jod bedingte Färbung auf. Die Anwesenheit von Chlorjod in einem gewissen Stadium solcher Einwirkung geht daraus hervor, dass die gelbe Flüssigkeit beim Schütteln mit einigen Tropfen Aetzkalilösung sogleich durch das sich ausscheidende und freie Jod stark gefärbt wird. Trotz des längeren Behandelns mit Chlor und der Anwesenheit von Jod wird das Chlormethylen in der Kälte nicht weiter chlorirt. Die mit Aetzkalilauge und Wasser gewaschene, durch Chlorcalcium getrocknete Substanz erwies sich völlig rein; sie ging bei der Destillation bis auf den letzten Tropfen bei 39,5—40,5° über. Die grösste Menge destillirte bei 40°, welche Temperatur demnach der Siedepunct des reinen Chlormethylens ist. — Die Bestimmung des Chlors nach der Methode von Carius führte nicht auf der Stelle zu den genügenden Resultaten. Es zeigte sich, gegen alle Erwartungen, dass beim Erhitzen auf 150° während etwa 10 Stunden mit $AgNO_3$ und NHO_3 von 1,2 spec. Gewicht eine kleine Quantität von Chlormethylen unzersetzt bleibt. Nur durch Anwendung von Salpetersäure von 1,37 spec. Gewicht und Erhitzen auf 200—220° während etwa 30 Stunden gelang es günstigere Resultate zu erzielen. Die mit chromsaurem Blei ausgeführte Verbrennung liess jedoch keinen Zweifel über die völlige Reinheit der Substanz [1]).

Das *Chlormethylen* ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, die ähnlich dem Chloroform riecht und einen brennend-süssen Geschmack besitzt. Den süssen Geschmack fühlt man ganz wie beim Chloroform, am deutlichsten, wenn man die Dämpfe der Substanz einathmet. Chlormethylen ist in Wasser, namentlich in höherer Tem-

1) 1. 0,4320 Grm. Substanz gaben 0,2220 Grm. Kohlensäure und 0,0925 Grm. Wasser.
2. 0,3745 Grm. Substanz lieferten 1,2600 Grm. Chlorsilber.
3. 0,2355 „ „ „ 0,7905 „ „

In Procenten

	Gefunden 1.	2.	3.	Berechnet
C	14,02	—	—	14,12
H	2,38	—	—	2,35
Cl	—	83,23	83,06	83,53
				100,00

peratur, etwas löslich. Beim Schütteln mit Chlormethylen nimmt das Wasser Geruch und Geschmack desselben an, die wässerige Schicht einer auf 100° in einem zugeschmolzenen Rohr erhitzten Mischung trübte sich beim Erkalten ziemlich stark. Die Dichtigkeit des Chlormethylens ist = 1,3604 bei 0°; der Ausdehnungscoefficient für 1° zwischen 0° und + 20° = 0,00137 [1]).

Zwei nach Hofmann's Methode ausgeführte Bestimmungen der Dampfdichte ergaben mit der Theorie übereinstimmende Zahlen [2]).

	Theorie	Versuche 1.	Versuche 2.
Verglichen mit Luft .	2,94	2,91	2,94
Verglichen mit H . .	42,5	42,0	42,5

Die von mir erhaltenen Resultate, zusammengestellt mit den Beobachtungen von Perkin, führen zum Schlusse, dass man gegenwärtig noch gar keine Gründe hat die Existenz eines isomeren CH_2Cl_2 anzunehmen.

II. *Oxymethylen und Ammoniak.* Oxymethylen und Ammoniak wirken bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur gemäss der Gleichung:

$$(CH_2O)_6 + 4H_3N = C_6H_{12}N_4 + 6H_2O$$

auf einander. Wäre aber die Reaction der Gleichung

$$(CH_2O)_3 + 2H_3N = C_3H_6N_2 + 3H_2O$$

entsprechend, so würde man hier einen der Einwirkung anderer Aldehyde entsprechenden Fall haben.[3]) Der Gedanke lag nahe, dass der oben angeführte complicirte Verlauf der Reaction durch den polymeren Zustand des starken Oxymethylens bedingt wird. Durch diese Idee geleitet, liess ich Oxymethylendampf (Moleculargrösse = CH_2O) und Ammoniak beide auf 160—170° erhitzt, in einem besonders dazu construirten Apparate bei derselben Temperatur über Quecksilber zusammentreten. Das Resultat entsprach nicht der Erwartung. Es wurden, wie auch bei gewöhnlicher Temperatur, *Hexamethylenamin* und Wasser gebildet. Indem die Temperatur nach der erfolgten Mischung, während welcher eine gewisse Condensation zu bemerken war, zu sinken

1) Diese Zahlen sind aus folgenden Wägungen berechnet. 1. Das Gefässchen fasste bei 0° = 2,4405 Grm. Wasser. 2. Dasselbe enthielt bei 0° 3,3200 Gr. und bei + 20° 3,2315 Grm. Chlormethylen.

2)	1.	2.
Menge der Substanz	0,1155	0,1505
Volum des Dampfes	60.5 Cc.	72,5 Cc.
Barometer	764,0 Mm. bei 15°	754,4 Mm. bei 16°
Quecksilbersäule von 70° in der Eprouvette	238 Mm.	185 Mm.
Temperatur . . .	100°	100°

3) Friedel, der die Formel des *Hexamethylenamins* zu halbiren vorgeschlagen hat (Berliner Berichte 1869, 106), scheint den Umstand nicht im Auge gehabt zu haben, dass diese Base eine bestimmte gut krystallisirende salzsaure Verbindung von der Formel $C_6H_{13}N_4Cl$ liefert.

anfing, schlug sich erst Hexamethylenamin auf den Wänden des Gefässes krystallinisch nieder und später kamen Wassertropfen zum Vorschein.

St. Petersburg, den 9/21. April 1869.

Ueber gebromtes Toluidin.

Von E. Wroblevsky.

Das durch Bromiren von *Acet-Toluidin* $C_7H_7.N(C_2H_3O)H$ erhaltene *Brom-Toluidin* ist scharf unterschieden vom *Para-Bromtoluidin*, welches Hübner und Wallach durch Reduciren von nitrirtem Bromtoluol erhielten (diese Zeitschr. N. F. 5, 22).

Um gebromtes Acet-Toluidin darzustellen, übergiesst man *Acet-Toluidin* mit Wasser und giebt in kleinen Portionen 2 Atome Brom hinzu. Ist alles Brom eingetragen, so erwärmt man um die Reaction zu vervollständigen und krystallisirt dann das *Monobrom-Acettoluid* aus Weingeist und aus Wasser um. Die Ausbeute ist fast die theoretische.

Monobrom-Acettoluid $C_7H_6Br.N(C_2H_3O)H$ krystallisirt in hübschen Krystallnadeln. Schmelzpunct 117,5. Schwerlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist.

Brom-Toluidin. Die Acetylverbindung wird durch Kochen mit alkoholischem Kali leicht gespalten. Man verdünnt mit Wasser und destillirt die Base mit den Wasserdämpfen ab. — *Brom-Toluidin* ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt. Siedet unter Zersetzung bei 220°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Spec. Gew. = 1,510 (bei 20°). Die Salze des gebromten Toluidins krystallisiren sehr schön.

Das *salpetersaure Salz* $C_7H_6Br.NH_2.HNO_3$ ist sehr characteristisch. Es krystallisirt in sehr schönen grossen gelben Blättern. Es ist wasserfrei, in Wasser nicht besonders leicht löslich. 100 Thl. Wasser lösen bei 19° = 2,48 Thl. des Salzes. Bei 172° bräunt sich das Salz und es schmilzt bei 182° unter Zersetzung.

Das *salzsaure Salz* $C_7H_6BrNH_2.HCl$ krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden prismatischen Krystallen. Es bräunt sich bei 210° und schmilzt unter Zersetzung bei 221°.

Das *saure oxalsaure Salz* $C_7H_6Br.NH_2.H_2C_2O_4$ krystallisirt in grossen, farblosen Nadeln. In Wasser wenig löslich.

Das *saure schwefelsaure Salz* $C_7H_6Br.NH_2.H_2SO_4 + H_2O$ krystallisirt in büschelförmigen Krystallnadeln von blassrosenrother Färbung. In Wasser ist es sehr leicht löslich.

Ueber das aus diesem Bromtoluidin erhaltene isomere Bromtoluol C_7H_7Br werde ich nächstens berichten.

St. Petersburg, April 1869.

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure-Chlorid (SO_3HCl) auf Aethylenbromid und Jodäthyl.

Von E. Wroblevsky.

SO_3HCl wirkt erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade auf $C_2H_4Br_2$ ein. Es entweicht HBr und Br. Beim Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit $BaCO_3$ und vorsichtigem Verdunsten erhielt ich das schon früher von mir beschriebene Salz $(C_2H_4Br.SO_4)_2Ba$ (diese Zeitschr. N. F. 4, 563), dessen Bildung ich bei Einwirkung von SO_3 auf $C_2H_4Br_2$ beobachtete. Die Ausbeute ist übrigens nicht befriedigend.

Auf C_2H_5J wirkt SO_3HCl sehr lebhaft ein, unter Abscheidung von HJ und J. Mit Baryt neutralisirt erhielt ich *ätherschwefelsauren Baryt.*

Als ich SO_3 auf $C_2H_3Cl_3$ einwirken liess (erhalten durch Chloriren von Chloräthyl) und das Product mit Baryt sättigte, erhielt ich das Baryumsalz einer äusserst unbeständigen, chlorhaltigen Substanz. Wurde das Product der Einwirkung von SO_3 auf $C_2H_3Cl_3$ im Vacuum destillirt, so trat völlige Zersetzung ein und Bildung einer ansehnlichen Menge des Chlorides SO_3HCl.

St. Petersburg, April 1869.

Ueber eine Reihe isomerer Toluol-Derivate.

Von F. Beilstein und A. Kuhlberg.

Para-Nitrotoluidin $p.C_7H_6(NO_2)(NH_2)$ wird durch Reduction von Dinitrotoluol mit Schwefelammonium dargestellt, ganz ebenso wie Para-Nitroanilin aus Dinitrobenzol. Gelbe, glänzende, breite Nadeln, schmilzt bei 77,5°. In heissem Wasser ziemlich leicht löslich, sehr wenig in kaltem.

Das *salpetersaure Salz* $p.C_7H_6(NO_2)(NH_2).HNO^3$ bildet kleine gelbe, glänzende Blättchen. Es ist wasserfrei und schmilzt unter Zersetzung bei 185°.

Das *salzsaure* Salz $p.C_7H_6(NO_2)(NH_2).HCl$ scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in Büscheln gelber Krystallnadeln aus. Beim langsamen Krystalliren erhält man lange gelbe, feine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 220°. In Wasser ziemlich leicht löslich, namentlich in kochendem.

Das *schwefelsaure* Salz $2[p.C_7H_6(NO_2)(NH_2)].H_2SO_4+2H_2O$ bildet sternförmig an einander gereihte, sehr feine kleine längliche Nadeln von blass rosenrother Farbe.

Salpetersaures p.Diazo-Nitrotoluol $p.C_7H_6(NO_2)N_2.NO_3$ erhält man nach dem Verfahren von Griess durch Behandeln von salpetersaurem p.Nitrotoluidin mit salpetriger Säure. Durch Versetzen mit Schwefelsäure wird daraus das *schwefelsaure* Diazosalz dargestellt.

Das *Doppelsalz* von *Platinchlorid* und *salzsaurem p.Diazo-Nitrotoluol* wurde auf Zusatz von $PtCl_4$ zur Lösung des salpetersauren Diazosalzes und Versetzen mit Aether-Alkohol gefällt. Durch Erhitzen des Doppelsalzes mit der 12fachen Menge trockenen Sandes erhielten wir

β.Chlornitro-Toluol. β.$C_7H_6Cl(NO_2)$, welches aus Alkohol umkrystallisirt, schwachgelbe, lange, glänzende Nadeln bildete. Schmelzpunct 38°. Es verflüchtigt sich leicht mit den Wasserdämpfen. Es ist *fest* und widersteht der Einwirkung von Chromsäure sehr heftig, wodurch es sich in augenfälliger Weise vom isomeren *Chlornitrotoluol* unterscheidet, das durch Nitriren des gechlorten Toluols bereitet wurde.

β.Chlortoluidin wird an HCl gebunden, beim Reduciren des β.Chlornitro-Toluols mit Zinn und Salzsäure erhalten. Die *freie Base* bildet farblose *Krystalle*, das *salzsaure* Salz krystallisirt in blendend weissen, glänzenden Krystallblättern, das *salpetersaure* Salz wurde bei vorsichtigem Verdunsten in blassrosenrothen breiten Blättern erhalten. Es war wasserfrei und in Wasser viel weniger löslich als das salzsaure Salz.

β.Nitrotoluol β.$C_7H_7(NO_2)$ entstand beim Kochen von schwefelsaurem p.Diazonitrotoluol mit absolutem Alkohol. Es siedete bei 222 bis 223°, erstarrte nicht und hatte bei 25,5° das spec. Gew. = 1,163. Von Chromsäure wurde es nur spurenweise angegriffen. Mit Zinn und Salzsäure reducirt entstand zunächst ein Zinnchlorür-Doppelsalz und daraus ein *β.Toluidin*, das *flüssig* war, bei 200—205° überdestillirte, bei 25° ein spec. Gewicht = 1,009 hatte und eine in Wasser leicht lösliche, niedrig schmelzende Acetylverbindung lieferte.

Vom *normalen*, krystallisirten Nitrotoluol ist unser β.Nitrotoluol bestimmt verschieden. Weitere Versuche werden über die Beziehungen desselben aufklären. Schon jetzt liefern unsere Versuche ein interessantes Resultat, von allgemeiner Bedeutung. Beim partiellen Reduciren einer Dinitro-Verbindung wird nämlich, ganz gegen die naheliegende Vermuthung, nicht die *zuletzt* eingetretene Nitrogruppe reducirt, sondern die *zuerst* in das Molecül eingegangene, also im *Mono-Nitrotoluol* schon enthaltene Nitrogruppe. Wäre das Umgekehrte eingetreten, so hätten wir bei der Zersetzung des Diazokörpers begreiflicherweise normales Nitrotoluol erhalten müssen, was, wie berichtet, nicht der Fall war.

St. Petersburg, April 1869.

Bemerkungen zu Frémys Abhandlung über hydraulische Mörtel.

Von A. Schulatschenko.

In einer früheren Abhandlung (Jahresber. 1865, 794) hatte Frémy die Ansicht aufgestellt, das Erhärten der Cemente beruhe nicht auf einer Bindung von Wasser durch Silicate, sondern in der Bindung von

Wasser durch Kalkaluminat und gleichzeitig in der Verbindung von Kalkhydrat mit Silicaten. In seiner neueren Abhandlung (Compt. rend. 67, 1205 und diese Zeitschr. N. F. 5, 148) widerruft Frémy diese Ansicht und erklärt das Erhärten der Cemente einzig durch die Wirkung des Kalkhydrates auf die Puzzolane. Im Wesentlichen ist diese Ansicht bereits 1829 von J. N. Fuchs ausgesprochen worden. Einer eingehenden experimentellen Kritik wurde diese Theorie unterworfen von Winkler, Feichtinger, Held, Michaelis u. A. und nur durch völlige Unkenntniss dieser zahlreichen und umfassenden Untersuchungen konnte Frémy die Behauptung aufstellen: „man nimmt allgemein an, das Erhärten des Cementes beruhe auf einer Bindung von Wasser, wie beim gebrannten Gyps." (Compt. rend. 68, 1205).

Wie Frémy angiebt, kann durch geeignetes Glühen (auf etwa 700°) jeder Thon in Puzzolane umgewandelt werden. Dieses hat aber bereits Chaptal 1786 angedeutet und Vicat 1846 in aller Schärfe nachgewiesen. Nach Frémy ist jeder hydraulische Cement ein Gemenge von Puzzolane und Kalk und er giebt an, dass es ihm gelungen sei durch Behandeln mit Lösungsmitteln (Zuckerwasser, verdünnte Säuren u. dergl.) dieses Gemenge zu trennen. Nun hat aber Feichtinger nachgewiesen (Pol. Journ. 152, 47), dass Wasser aus Cementen nicht nur freien Kalk, sondern auch gebundenen aufnimmt und selbst die verdünntesten Säuren entziehen den Cementen sämmtlichen Kalk. Ich habe diesen Versuch wiederholt und vollkommen bestätigt gefunden. Nach 5 tägigem Behandeln mit verdünnter Salzsäure (1 : 20) in der Kälte, war von einem englischen Portland-Cement nur noch reine Kieselerde übrig geblieben. Aber selbst wenn es Frémy gelungen wäre blos den Kalk auszuziehen und ohne das Silicat zu zersetzen, so beweist doch der Umstand, dass das rückständige Silicat auf Kalkzusatz erhärtet, keineswegs die Richtigkeit von Frémy's Cementtheorie. Wie die inzwischen vielfach bestätigten Versuche von Fuchs beweisen, bedarf es zum Erhärten nur, dass die Kieselerde sich im gelatinösen Zustande befinde. Endlich sprechen viele Thatsachen geradezu gegen Frémy's Theorie. An den Ufern des *Wolchow* wird ein Mergel zur Cementfabrikation verwendet, dessen Zusammensetzung ich, wie folgt, bestimmte:

	$CaCO_3$	=	63,84
	$MgCO_3$	=	5,78
	Fe_2O_3 u. Al_2O_3	=	3,22
	$CaSO_4$	=	0,32
	H_2O	=	1,04
In HCl unlöslich	SiO_2	=	18.16
	Al_2O_3	=	2,02
	Fe_2O_3	=	3,56
	K_2O u. Na_2O	=	1,66
			99,60

Bei vorsichtigem Glühen wird daraus ein graues Product erhalten, das mit Wasser übergossen, sich lebhaft erwärmt, aufschwillt und zuletzt zu einem Pulver zerfällt, offenbar also freien Kalk enthält (die gelöschte

Masse erstarrt langsam unter Wasser). Wird derselbe Mergel heftiger geglüht, so erhält man ein Product, das sich mit Wasser nicht mehr erwärmt und auch nicht zerfällt, sondern unter Wasser rasch eine bedeutende Härte erlangt.

Wir haben demnach zweierlei Cemente zu unterscheiden: solche, die freien Kalk enthalten (*Roman-Cemente* nach Winkler) und deren Theorie des Erhärtens Fuchs gegeben hat, und solche, die keinen freien Kalk enthalten (*Portland-Cemente* nach Winkler) und deren Erhärtungsprocess noch nicht sicher ermittelt ist. Nach Rivot, Kuhlmann u. A. tritt hierbei eine Wasserbindung der beim Brennen entstandenen Silicate ein, nach Winkler, Michaelis u. A. zerfällt hingegen das gebildete Silicat in einfachere Silicate. So viel steht indessen fest, dass durch die Wirkung des Kalkes auf die Puzzolane das Erhärten der Cemente allein sich nicht erklären lässt. Michaelis glühte einen bereits vollkommen erhärteten Cement (Journ. pract. Chem. 100, 287) und erhielt ein Product, das unter Wasser ebenso vollkommen erhärtete, als vorher.

Abkömmlinge des Naphtols und ein Naphtobioxyl. Von L. Darmstädter und H. Wichelhaus. — Wird eine Lösung der Naphtolsulfosäure in Salpetersäure eingetragen, so tritt nach kurzer Zeit Rothfärbung und in deren Folge Ausscheidung eines gelben Körpers ein, der sich leicht durch Filtration trennen und durch Umkrystallisiren rein erhalten lässt. Dieser Körper ist das von Martius (diese Zeitschr. N. F. 4, 80) beschriebene Binitronaphtol mit allen Eigenschaften, die der genannte Chemiker beobachtete. Der Schmelzpunct desselben (verglichen mit einem Präparat von Martius) liegt bei 138°. Die Verbindung wird namentlich aus einer heissen Chloroform-Lösung in wohl ausgebildeten gelb durchscheinenden Prismen erhalten.

Schon in der Kälte und in verdünnter Lösung verwandelt sich: $C_{10}H_6.OH\,SO_3H$ in $C_{10}H_5.OH.(NO_2)_2$. Die Angaben beziehen sich ausschliesslich auf α Naphtol; mit dem von Schäffer beschriebenen β Naphtol lässt sich auch auf diesem Wege kein bestimmtes Product erhalten.

Aus dem α Naphtol erhält man durch Behandlung mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure nach zweckmässiger Reinigung den von Laurent beschriebenen Körper, den kürzlich Gräbe als Bichlornaphtochinon characterisirt hat. Die Verf. fanden den Schmelzpunct bei 190° (corr.), während Gräbe 189° angiebt. Bei Anwendung von β Naphtol wurden nur ölige und harzige Producte erhalten.

Durch Schmelzen der Naphtalinbisulfosäure mit Kali, Auflösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure erhält man ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Product, welches die der Formel $C_{10}H_6\,(OH)_2$ entsprechende Zusammensetzung hat. Das Naphtobioxyd ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in heissem Wasser. Die aus diesen Lösungsmitteln erhaltenen Nadeln fallen beim Trocknen zu einem silberglänzenden Pulver zusammen, können aber durch Sublimation in dichterer Form erhalten werden. Die nicht ganz reinen Lösungen zeigen auffallenden Dichroismus von Blau und Braun. Beim Erhitzen im Röhrchen färbt sich das Bioxyd bei 230° gelb, dann braun, ohne zu schmelzen.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 113.)

Ueber Umwandlungen des Orthoameisensäure-Aethers. Von H. Wichelhaus. — Der Orthoameisensäure-Aether wird durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak oder Aethylamin in zugeschmolzenen Röhren innerhalb weniger Stunden umgewandelt; man erhält beim Abdampfen der Lösung Krystalle, die anfangs neutral und nach kurzer Zeit sauer reagiren: ameisensaures Ammoniak oder Aethylamin. Wird ganz wasserfreies alkoholisches Ammoniak angewandt, so erhält man eine Base, die ein gut krystallisirendes Platindoppelsalz liefert.

Aus Orthoameisensäure-Aether und Anilin entsteht dieselbe Base $C_{13}H_{12}N_2$, die A. W. Hofmann aus Chloroform und Anilin, sowie aus Anilin und Phenylformamid mit Phosphorchlorid erhalten und Fomyldiphenyldiamin oder Methenyldiphenyldiamin genannt hat.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 115.)

Ueber Cymol und Thymol. Von Hugo Müller. — Das Oel aus Ptychotis ist mit Thymianöl bis auf den Geruch vollkommen identisch, und bestehen beide aus Thymian, Cymol und Thymol. Thymol und Cymol sind in beiden identisch. Die Angabe, dass das Ptychotis-Thymol in Alkalien unlöslich sei, ist unrichtig, denn man kann auf diese Weise das Thymol aus dem rohen Ptychotisöl abscheiden. — *Cymophenol.* Reines Cymol verbindet sich entgegen den Angaben mit gewöhnlicher englischer Schwefelsäure, bei einer Temperatur von 90—100° sehr leicht, vorausgesetzt, dass stark geschüttelt wird. Das Verschmelzen des Cymolschwefelsäurenatrons mit kaustischem Natron ist aber nicht ganz leicht. Schmilzt man bei zu niedriger Temperatur, so scheidet sich bei nachherigem Uebersättigen der gelösten Schmelze allerdings ein schweres Oel aus, aber dies ist beinahe ganz in Wasser löslich und scheint unveränderte Sulfocymolsäure zu sein. Erhitzt man zu hoch, so tritt leicht Zersetzung ein unter Entwicklung aromatischer Dämpfe. Das Cymophenol ist ein dickes Oel von aromatischem, an Juchtenleder erinnernden Geruch und besitzt im Uebrigen die Eigenschaften der Phenole. Es schwimmt auf Wasser. Auch das Cumophenol lässt sich so aus Cuminum-Cumol darstellen. Es ist dem vorigen sehr ähnlich.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 130.)

Ein Bestandtheil des Harzes von Ferreira spectabilis, Fr. Allem. Leguminosae, VIII. Dalbergieae. Von Dr. Wilh. Fried. Gintl. — Die mit dem Namen „Angelin" bezeichnete Masse ist, wie Herr Dr. Peckolt in seinem Cataloge der pharmacognostischen, pharmaceutischen und chemischen Sammlung aus der brasilianischen Flora (Wien 1868, bei C. Gerold's Sohn) angibt, das Alkaloïd des „Resina d'angelim pedra" genannten Harzes von *Ferreira spectabilis. Fr. Allem. Leguminosae, VIII. Dalbergieae.* Das zerriebene Harz wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, worin es sich ziemlich leicht und ohne Anwendung von Wärme, mit Hinterlassung einiger brauner Flocken zu einer rothbraunen Flüssigkeit löste. Diese von dem Ungelösten abfiltrit, wurde vorsichtig verdampft und zur Krystallisation gebracht. Die erhaltenen, ziemlich stark braun gefärbten Krystalle wurden gesammelt, durch Abpressen von der Mutterlauge getrennt, hierauf neuerlich unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure gelöst und umkrystallisirt. Das so gereinigte chlorwasserstoffsaure Angelin wurde, da es grosse Neigung zeigte durch blossen Wasserzusatz seinen Gehalt an Chlorwasserstoffsäure abzugeben, geradezu, diesmal ohne Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in siedend heissem destillirten Wasser gelöst, die erhaltene Lösung mit einer grössern Menge heissen Wassers verdünnt und zum Erkalten bei Seite gestellt. Nach sechs Stunden hatten sich aus der klaren Lösung grosse büschelförmig angeordnete Krystallgruppen abgeschieden, welche nach dem Abwaschen mit Wasser keine Spur von Chlorwasserstoffsäure mehr enthielten. Das so gereinigte Angelin stellt äusserst zarte biegsame Nadeln dar, die eine rein weisse Farbe und einen lebhaften Seidenglanz zeigen.

In kaltem Wasser ist das reine Angelin fast unlöslich und auch bei Siedhitze nimmt dieses Lösungsmittel nur geringe Mengen davon auf. Noch weit schwerer löslich ist es sowohl in kaltem als auch in heissem Alkohol, und von Aether wird beinahe gar nichts davon in Lösung gebracht. Die Lösung in reinem Wasser reagirt vollkommen neutral, vollkommen farblos und wie das reine Angelin selbst auch völlig geruch- und geschmacklos. Durch neutrales essigsaures Bleioxyd wird dieselbe nicht gefällt; ebenso wenig bringt Bleiessig einen Niederschlag in derselben hervor. Säuren wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure, lösen das Angelin ziemlich leicht. Selbst bei Anwendung eines im Verhältnisse zur angewandten Säuremenge grösseren Ueberschusses von Angelin wird die saure Reaction der Flüssigkeit nicht aufgehoben. Die krystallisirten Verbindungen stärkerer Säuren mit dem Angelin werden beim Behandeln mit Wasser, selbst in geringen Mengen sogleich, unter theilweiser Abscheidung von Angelin zersetzt und lösen sich in irgend erheblicheren Mengen von Wasser nur nach lange fortgesetztem Erhitzen wieder völlig auf. Aus diesen Lösungen scheidet sich beim Erkalten, wenn das angewandte Wasserquantum nicht allzu bedeutend war, der grösste Theil des Angelins, frei von der Säure, in Krystallen aus. Absoluter Alkohol und Aether entziehen diesen Verbindungen, schon beim Digeriren in der Kälte, ihren Säuregehalt fast vollständig, und hinterlassen nahezu reines Angelin. Aus allen Auflösungen in Säuren wird bei vorsichtiger Neutralisation mit Alkalien, das Angelin zum grössten Theile abgeschieden. Die Ausscheidung findet meist erst allmälig, oder nach einiger Bewegung der Flüssigkeit, dann aber meist plötzlich statt. Der entstehende weisse Niederschlag zeigt meist nur Spuren von Krystallisation. Ueberschuss des Fällungsmittels löst den entstandenen Niederschlag mit Leichtigkeit wieder auf oder verhindert seine Entstehung vollständig. Platinchlorid bringt in saueren Angelinlösungen, selbst wenn diese ziemlich concentrirt sind, keine Fällung hervor, wogegen dieselben durch Phosphormolybdänsäure, sowie durch das Nessler'sche Reagenz, durch erstere freilich nur sehr unvollständig, gefällt werden. Endlich wird aus nicht zu verdünnten Lösungen in Säuren, auf Zusatz von Alkohol oder Aetheralkohol, fast alles Angelin als weisse, gelatinöse, aus mikroskopischen Krystallnadeln bestehende Masse abgeschieden. Aetzende Alkalien lösen gleichfalls, selbst bei ziemlicher Verdünnung, das Angelin leicht und vollständig zu farblosen Flüssigkeiten auf, ohne dass indess auch hier, selbst bei noch so bedeutendem Ueberschusse von Angelin, die alkalische Reaction der Flüssigkeit aufgehoben werden würde. Säuren bis zum Eintreten der neutralen Reaction zugesetzt, scheiden den grössten Theil des Angelins und unter denselben Erscheinungen aus, unter denen seine Abscheidung auf Zusatz von Alkalien zu Lösungen in Säuren erfolgt. In derselben Weise wirkt Kohlensäure, nur nimmt hierbei der sich abscheidende Antheil gewöhnlich Krystallform an. Aus Auflösungen in Ammon scheidet sich schon beim freiwilligen Verdunsten, noch leichter beim Erwärmen fast alles Angelin, völlig ammonfrei, gewöhnlich in Form grosser Büschel ab, während die Lösungen in fixen Alkalien, selbst bei sehr starker Concentration, wenn sie nicht einen zu grossen Ueberschuss von Angelin enthalten, nichts von demselben abscheiden. In Auflösungen kohlensaurer Alkalien ist dasselbe gleichfalls völlig löslich, sowie es auch in Lösungen ätzender alkalischer Erden sich ziemlich leicht aufzulösen vermag.

An und für sich einer Temperatur von 100—150° C. ausgesetzt, verliert reines lufttrockenes Angelin nichts an Gewicht. Bei höherer Temperatur schmilzt es anfangs zu einer schwach gelblich gefärbten, balsamartig zähen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei fortgesetzter Temperaturerhöhung verflüchtigt es sich endlich, scheinbar ohne Zersetzung unter Verbreitung eines nicht unangenehm aromatischen Geruches, vollständig. Wird das Erhitzen in einem Kölbchen vorgenommen, so sammelt sich an den kälteren Stellen des Kölbchenhalses ein dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Destillat, das nach dem Erkalten zu einer weissen, deutlich

krystallinischen Masse erstarrt. Da diesem Körper wesentlich verschiedene Eigenschaften zukommen, so muss derselbe ein Zersetzungsproduct des Angelins, und dieses somit nicht unzersetzt flüchtig sein.

Aus der Zusammensetzung und dem Verhalten des Angelin geht mit grösster Wahrscheinlichkeit hervor, dass das von Peckolt dargestellte Angelin aus dem Harze von *Ferreira spectabilis* seiner Hauptmasse nach, mit dem von Ruge aus dem amerikanischen Ratanhia-Extracte dargestellten und Ratanhin genannten Körper identisch ist. Es ist an der Identität beider um so weniger zu zweifeln, als dem sogenannten Angelin auch das von Ruge, als für Ratanhin characteristisch bezeichnete Verhalten gegen Salpetersäure, sowie gegen salpetersaures Quecksilberoxyd zukömmt, wie es denn auch die dem Ratanhin, gemeinschaftlich mit dem Tyrosin zukommende Reaction (Violettfärbung der nach dem Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und nachheriger Neutralisation mit kohlensaurem Baryt erhaltenen Flüssigkeit durch Eisenchlorid) zeigt. (Akad. z. Wien. 58. [1868].)

Ueber die Umwandlung der fetten Säuren in die Alkohole der parallel stehenden Reihe. Von Otto Veiel. — Buttersäure wird durch ein Gemisch von Braunstein und Schwefelsäure oxydirt unter Bildung einer ätherartigen Flüssigkeit, deren Menge am grössten ist, wenn die Schwefelsäure mit dem gleichen Vol Wasser verdünnt ist; concentrirte Schwefelsäure bewirkt weitergehende Oxydation. Verf. erhizt daher ein Gemisch gleicher Volumina Schwefelsäure und Wasser mit etwa dem sechsten Theil ihres Gewichtes an feingepulvertem Braunstein in einer Retorte zum Kochen, lässt dann durch den Tubulus Buttersäure tropfenweise zufliessen, bis eine hellere Färbung der Mischung das Verbrauchtsein des Braunsteins anzeigt, und kocht dann noch einige Zeit. Die Retorte wird aufwärts gerichtet zur Condensation der Buttersäure, der damit verbundene Kühler dagegen abwärts, damit die Oxydationsproducte möglichst rasch abdestilliren; das aus der Retorte destillirende Wasser wird von Zeit zu Zeit ersetzt. — Das Destillat enthält Wasser, unzersetzte Buttersäure und ein ätherartiges Product, welches nach genauer Neutralisation mit Natriumcarbonat abdestillirt, von destillirtem Wasser mechanisch getrennt mit Chlorcalcium entwässert und mit eingesenktem Thermometer rectificirt wurde. Das Thermometer stieg von 116° an fortwährend langsam bis 145°, blieb nur bei 130° einige Secunden lang stationär. Da die aus $^3/_4$ Pfund Buttersäure erhaltene Menge des Aethers nur 1 Unze betrug, wurde eine fractionirte Destillation nicht versucht. Die Analyse stimmt zu der Formel $C_{6^1/_2}H_{13}O_2$. Durch Verseifung des Aethers erhielt Verf. nur Buttersäure, keine andere Fettsäure. — Verf. zieht aus seinen Beobachtungen den Schluss, dass bei der Oxydation der Buttersäure ein Gemisch von Aethern entsteht, das nur Buttersäure, daneben aber verschiedene Alkoholradicale, von niedrigerem Kohlenstoffgehalt als die Buttersäure enthält; die Hauptmenge scheint der bei 130° siedende Buttersäure-Propyläther $C_7H_{14}O_2$ zu sein.

Bei gleich ausgeführter Oxydation wurde aus $^1/_2$ Pfund Valeriansäure nur 1 Drachme eines Aethers erhalten, der sich als Valeriansäure-Methyläther erwies. — Essigsäure liefert ein ätherartig riechendes Destillat, aus welchem indess kein Aether isolirt werden konnte. — Nicht flüchtige Producte werden bei diesen Oxyda ionen nicht gebildet.

Im directen Widerspruch mit der Angabe Liebig's (Ann. Ch. Pharm. 71, 355), dass aus einem partiell mit Alkali gesättigten Gemisch von Buttersäure und Valeriansäure bei der Destillation erstere abdestillire, letztere als Alkalisalz zurückbleibe, findet Verf gerade umgekehrt, dass aus einem solchen Gemisch die Valeriansäure abdestillirt, während die Buttersäure zurückbleibt. (Ann. Ch. Ph. 148, 160.)

Unterscheidung der Citronensäure von der Weinsäure. Von Th. Wimmel. — Chapman und Smith haben angegeben (d. Zeitschr. N. F.

3, 413), dass die Citronensäure in alkalischer Lösung die Uebermangansäure nur bis zur Mangansäure reducirt, während Weinsäure die Reduction bis zum Manganperoxyd führt. Verf. hat diese Angabe nicht bestätigt gefunden. Er fand, dass Citronensäure, wie Weinsäure die Uebermangansäure bis zum Manganperoxyd reducirt, nur langsamer und viel schwieriger. Während 2 Gewichtsth. Weinsäure ausreichen, um 1 Gewth. Uebebermangansäure zu reduciren, sind 200 Gewth. reiner Citronensäure und 50 Th. einer Citronensäure nothwendig, welche 5 Proc Weinsäure enthält. Das sind die Verhältnisse, wenn die Einwirkung in Kalilauge stattfindet, in Natronlauge wirkt die Citronensäure viel schneller. (Z. analyt. Chem. 1868, 411.)

Supplementband zu Gmelin's Handbuch der Chemie. Seite 1—516, bearbeitet von A. Husemann; Seite 517—1272, bearbeitet von K. Kraut, 2 Abthl. Heidelberg 1867—68. K. Winter.

Die Fortsetzung von Gmelin's Handb. d. Chem. ist unter K. Kraut's Leitung so weit gediehen, dass ein baldiger Abschluss des gesammten Werkes nahe bevorsteht. Doch sind seit dem Erscheinen des 1. Bandes d. org. Chem. bis jetzt 20 Jahre verflossen und der Schluss des Werkes stimmt mit dem Anfang desselben wenig überein. Um wenigstens einigermassen die früheren Bände mit den späteren auf einerlei Höhe zu bringen, hat sich die Verlagshandlung zur Herausgabe von Supplementen entschlossen, welche das inzwischen reichlich angesammelte Material im engen Anschluss an das Originalwerk nachliefern sollen. Wenngleich wir eine völlige Umarbeitung der veralteten Bände am liebsten gesehen hätten, so nehmen wir doch das Gebotene um so dankbarer an, als dasselbe in einer für das Erscheinen chemischer Handbücher seltenen Kürze ausgeführt wurde.

Ueber die *Anordnung des Materials* nur eine Bemerkung. Gmelin's Werk ist seiner Anlage nach nur zum Nachschlagen bestimmt und daher erscheint es durchaus nothwendig, dass jedes Kapitel ein in sich abgeschlossenes Ganze bilde. Es müssten folglich bei jeder Verbindung *sämmtliche* Reactionen aufgeführt werden, denen dieselbe unterworfen wurde. Leider ist im vorliegenden Falle dieses Princip nicht in aller Strenge durchgeführt worden. In den Fällen z. B. wo aus der Reaction ein neues Derivat hervorgeht (d. h. nicht etwa blos ein Salz, Aether u. dergl.) ist dieses Derivat an der gehörigen Stelle beschrieben worden, aber auf die Entstehung desselben bei der Stammsubstanz selbst nicht immer hingewiesen worden. Nur in der angedeuteten Weise hätte ein absolut vollständiges Bild der betreffenden Substanz geliefert werden können, ohne dass der Umfang des Werkes besonders vergrössert wäre, zumal unnütze Wiederholungen sich durch einfaches Verweisen völlig hätten vermeiden lassen.

Auf die *Verarbeitung* des Materials haben die Herausgeber grossen Fleiss verwandt, doch müssen wir bemerken, dass uns die 2. Abtheilung viel sorgfältiger behandelt erscheit, als die erste. Hier ist uns z. B. aufgefallen, dass S. 4 und 150 die Arbeit von Kekulé über die Electrolyse der Bernsteinsäure (Ann. Ch. Pharm. 131, 79) nicht benutzt ist. — S. 41 steht Chlorvinester statt Cyanvinester. — S. 151 ist Loewig's Beobachtung der Aethylbildung (Jahrsb. 1860, 397) aus C_2H_5J und NaHg ausgelassen. — S. 193 und 335 ist die frühere Beobachtung Hofmann's über gebromtes Bromäthyl (Jahrsb. 1860, 346) und dann Jahrsb. 1861, 609 nicht citirt — S. 249 hätten beim Salpetrigäther die Arbeiten von Feldhaus (Jahrsb. 1860, 401 u. 1863, 481) berücksichtigt werden müssen, ebenso Rieckher (Jahrsb. 1861, 597) und Debus (Ann. Ch. Pharm. 128, 200). — S. 342 ist wohl der „Kern C_4Br_4", nicht aber die Beobachtung von Lennox (Ann. Ch. Pharm. 122, 126) angeführt. — S. 360 sind Aethylglycin und Glycinäther zusammengeworfen worden. — Beim *Oxamid* S. 370, sowie S. 41 und 264 ist das Verhalten desselben gegen HgO (Dessaignes, Ann. Ch. Pharm. 82, 231) weggelassen, auch die Reaction von Riche (Ann. Ch. Pharm. 112, 321) nicht angeführt. — S. 386 wären beim *Biuret* die Beobachtungen von Finckh

(Ann. Ch. Pharm. 124, 331) und Baeyer (Ann. Ch. Pharm. 131, 251) zu berücksichtigen, auch an dieser Stelle Baeyer's *Isobiuret* (Ann. Ch. Pharm 130, 129) abzuhandeln. — Obgleich die 1. Abtheilung die Jahreszahl 1867 trägt, so sind doch manche 1866 (z. B. Wischin, äthylschweflige Säure Ann. Ch. Pharm. 139, 364; — Carius $P(C_2H_5)_3O$ Ann. Ch. Pharm. 137, 117) und sogar 1865 (Mendelejeff, Weingeistdichte, d. Zeitschr. N. F. 1, 257) erschienenen Arbeiten wohl nur deshalb nicht berücksichtigt, weil die betreffenden Abschnitte schon früher gesetzt waren.

Trotz allen Fleisses ist einstweilen das Nachschlagen im vorliegenden Werk so mühsam und zeitraubend (weil trotz des scheinbar strengen Systems manche neu hinzugekommenen Verbindungen an ganz verschiedenen Stellen untergebracht werden mussten), dass man häufig vorziehen wird sich durch Nachsuchen in den Jahresberichten zu belehren. Nur von dem Augenblicke an, wo ein *vollständiges* Register vorliegt, wird sich die practische Anwendbarkeit des Werkes so weit steigern, dass es zum unentbehrlichen Rathgeber eines jeden Chemikers wird. Wir freuen uns mittheilen zu können, dass der Herausgeber (Herr Dr. Kraut) ein solches Register in Angriff genommen hat. Vielleicht werden sich dadurch die oben berührten Mängel beseitigen lassen. Von diesem Gesichtspuncte aus müssen wir es lebhaft bedauern, dass die Nachträge sich nur bis zu den Verbindungen C_6 erstrecken, „mit Ausschluss der sog. aromat., namentlich der vom Benzol sich ableitenden Verbind.“ (S. 1182). Gerade hier liegt ein überreiches Material vor und auch der nicht in allen Theilen befriedigende 6. Bnd. der org. Chem. (1859 erschienen) hätte nicht minder eines Supplementes bedurft, als die früheren. Entschlösse sich der Herausgeber überhaupt alles Fehlende und während des Druckes Erschienene nachzutragen, so würde mit der Schlusslieferung des Werkes und dem Erscheinen des Registers ein völlig abgeschlossenes und vorläufig vollkommen genügendes Sammelwerk vorliegen. Wir könnten dann beruhigt der Bearbeitung einer neuen Auflage entgegen sehen, selbst wenn dieselbe abermals über 20 Jahre hindurch erscheinen sollte.

Wie wir erfahren, beabsichtigt die Verlagshandlung in nächster Zeit eine neue Auflage von Gmelin's *unorgan. Chemie* herauszugeben und zwar sollen, um ein rasches Erscheinen zu ermöglichen, die Nachträge unter eine Anzahl von Mitarbeitern vertheilt werden. Ein *vollständiges* Handbuch der unorgan. Chemie ist seit langem ein empfindliches Bedürfniss in unserer Literatur geworden und es sei uns daher gestattet den Wunsch auszusprechen, dass wenigstens hier nicht auf das alte Haus blos ein neues Stockwerk aufgesetzt werden möge. Was absolute Vollständigkeit und prägnante Kürze anbetrifft, so ist hierin Gmelin's Werk unerreicht geblieben und der darin angesammelte Schatz wird nothwendig das solideste Fundament für weitere Arbeiten abgeben. Doch hat die Wissenschaft seit jener Zeit (1852) so immense Fortschritte gemacht, dass ein blosses Hinzufügen des Neuen nur in den seltensten Fällen ausreichen dürfte. Eine *gründliche* Umarbeitung ist hier allein am Platze und nur eine *zeitgemässe* Darstellung des Materials kann uns befriedigen. Wir ersuchen den Leser sich nur die Abbildungen im 1. Bande von Gmelins's Chemie anzusehen. Auch im Style des Buches liessen sich manche Verbesserungen anbringen. Wir haben hierbei wesentlich Gerhardt's Meisterwerk im Auge, das ebenso belehrend beim *Nachschlagen*, wie anziehend beim *Studium* ist.

Bei einem so weittragenden Unternehmen, wie die Herausgabe eines completen Handbuches der Chemie, sollten erst alle einzuschlagenden Principien ernstlich überlegt werden, ehe eine ausgedehnte Arbeitstheilung eintritt. Mögen diese Zeilen dazu beitragen einen allseitig gefühlten Wunsch in befriedigender Weise erfüllt zu sehen. F. Beilstein.

Ueber die Aethylreihe des Siliciums.

Von C. Friedel und A. Ladenburg.

(Compt. rend. 68, 920.)

Versucht man dem Chlorsilicium einen Theil seines Chlors zu entziehen und wendet man zu diesem Zweck ein Metall (Natrium, Zink, Silber) an, so wird das Silicium vollständig reducirt. Auch nach dem von Ebelmen beim Titan angewandten Verfahren (mit Wasserstoff) erhält man nur eine kleine Menge von Siliciumchloroform, aber kein Chlorid von complicirterem Molecül. Besser eignet sich dazu das Jodid SiJ_4. Erhitzt man dieses mit fein vertheiltem, vollständig trocknem Silber — wie man es durch Fällen einer Silberlösung mit Salzsäure, Reduciren des Niederschlags mit Zink und Salzsäure und Trocknen bei 150° erhält — einige Stunden auf eine, seinem Siedepuncte nahe Temperatur (290—300°), so verwandelt es sich in eine weisse Masse von ganz anderem Aussehen. Die Masse wurde mit einer kleinen Menge Schwefelkohlenstoff behandelt, um einen Rest des Tetrajodürs zu entfernen, mehrmals auf dieselbe Weise gewaschen und schliesslich in der Wärme in einer grossen Menge von Schwefelkohlenstoff gelöst. Auf diese Weise wurden schöne, farblose Krystalle, hexagonale Prismen oder Rhomboëder erhalten, die sich gegen das polarisirte Licht wie einachsige, doppeltbrechende Substanzen verhielten, an der Luft rauchten und sich in eine weisse Masse verwandelten. Beim Behandeln mit Kali fand lebhafte Wasserstoffentwicklung statt. Die Analyse ergab die Formel Si_2J_6, welche durch Bestimmung des mit Kalilauge entwickelten Wasserstoffs controllirt wurde. Es entwickelten sich 2 Atome Wasserstoff auf 1 Mol. Si_2J_6 entsprechend der Gleichung

$$Si_2J_6 + 4H_2O = 2SiO_2 + 6HJ + 2H.$$

Dieses Hexajodür lässt sich weder unter gewöhnlichem Luftdruck, noch im Vacuum destilliren. Es sublimirt theilweise, zersetzt sich dabei oder zum grössten Theil in Tetrajodür unter Zurücklassung eines orangerothen, in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und Chlorsilicium unlöslichen Rückstandes, welcher durch Wasser in eine weisse oder grauliche, mit Kalilauge viel Wasserstoff entwickelnde Substanz verwandelt wird und dessen Zusammensetzung nahezu der Formel SiJ_2 entspricht. Das Hexajodür schmilzt im Vacuum bei ungefähr 250°, aber wie es scheint unter theilweiser Zersetzung. Es ist viel weniger löslich in Schwefelkohlenstoff als das Tetrajodür. Ein Theil CS_2 löst 2,2 Th. SiJ_4 aber nur 0,26 Th. Si_2J_6. Mit Eiswasser zersetzen sich die Krystalle des Hexajodürs ohne Wasserstoffentwicklung und verwandeln sich in eine weisse Masse, welche nach dem Trocknen, zuerst im Vacuum, dann bei 100°, die Zusammensetzung $Si_2O_4H_2$ hat. Beim Erhitzen zersetzt sich diese Substanz unter Erglühen und Entwicklung von Wasserstoff und hinterlässt nahezu ihr

gleiches Gewicht Kieselsäure. Das Hexajodür scheint sich mit Wasser zuerst in $Si_2(OH)_6$ zu verwandeln und dieser Körper geht unter Verlust von $2H_2O$ in die der Oxalsäure analoge Verbindung $Si_2O_4H_2$ über, welche die Verf. *Siliciumoxalsäure* nennen. Salze dieser Säure liessen sich nicht darstellen, weil selbst die schwächsten Basen sie unter Wasserstoffentwicklung zersetzen.

Mischt man das Hexajodür in kleinen Portionen mit Zinkäthyl und erwärmt gelinde, so tritt Reaction ein und es scheidet sich eine weisse Masse ab. Nachdem die nöthige Menge Jodür (Si_2J_6 auf $3(C_2H_5)_2Zn$) hinzugesetzt war, wurde destillirt, das Destillat zuerst mit Wasser, dann wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure und schliesslich wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet und fractionirt destillirt. Zuerst ging bei 150—154° Siliciumäthyl $Si(C_2H_5)_4$, dann bei 250—253° eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $Si_2(C_2H_5)_6$ über. Diese riecht schwach, dem Siliciumäthyl ähnlich und brennt mit leuchtender Flamme unter Abscheidung von Kieselsäure. Ihre Dampfdichte wurde = 8,5 gefunden, die Formel verlangt 7,96. Die geringe Differenz rührt daher, dass die Flüssigkeit, ohne sich bei 300° merklich zu färben, sich etwas verändert hatte unter Bildung eines in concentrirter Schwefelsäure löslichen Productes, welches unzweifelhaft ein Oxyd des Siliciumtriäthyls $Si_2O(C_2H_5)_6$ ist, dessen Bildung durch Oxydation des Siliciumhexäthyls man leicht versteht. Ueber die Richtigkeit der Formel $Si_2(C_2H_5)_6$ kann kein Zweifel stattfinden.

Ueber die Zersetzung der Eisenoxydsalze.

Von H. Debray.

(Compt. rend. 68, 913.)

Wenn man eine Lösung von Eisenchlorid so stark verdünnt, dass die Farbe kaum sichtbar ist und dann erwärmt, so bemerkt man, dass von 27° an die Lösung sich stark färbt und die characteristische Farbe der basischen Eisenchloridlösung annimmt. Diese Umwandlung wird nicht durch Verlust von Salzsäure bewirkt, weil sie in verschlossenen Gefässen erfolgt und die Lösung auch nach dem Erkalten die rothe Farbe beibehält, die chemischen Eigenschaften des Eisensalzes werden dadurch total verändert, denn während die ursprüngliche Lösung mit Blutlaugensalz einen Niederschlag von Berliner Blau giebt, erzeugt dasselbe Reagenz in der gefärbten Lösung nur einen blassen grünlich blauen Niederschlag und Kochsalzlösung, welche ohne Wirkung auf das gewöhnliche Chlorid ist, fällt aus der erwärmten Lösung einen gallertartigen Niederschlag von reinem Eisenoxydhydrat, welches, sofort ausgewaschen, sich in reinem Wasser anflöst, aber nach 1 bis 2tägiger Berührung mit der Salzlösung seine Löslichkeit verliert. Wird die durch Wärme modificirte Lösung dialysirt, so diffundirt fast

ganz eisenfreie Salzsäure und im Dialysator bleibt lösliches Eisenoxyd. Das Eisenchlorid spaltet sich demnach bei ungefähr 70° in Salzsäure und ein Eisenoxyd, welches in Wasser und verdünnter Salzsäure löslich, aber in Salzlösungen unlöslich ist. Dieses sind genau die Eigenschaften des colloïdalen Eisenoxyds von Graham. — Wird die verdünnte Eisenchloridlösung im Wasserbade auf 100° erhitzt und das verdunstende Wasser ersetzt, so geht das lösliche Eisenoxyd allmälig in die von Péan de Saint-Gilles entdeckte Modification des Eisenoxyds über, welche in verdünnten Mineralsäuren und in den meisten Salzlösungen unlöslich ist, mit Wasser aber eine im durchfallenden Lichte durchsichtige, im reflectirten Lichte trübe Lösung giebt. Péan de Saint-Gilles erhielt dieses Oxyd durch längeres Erwärmen von essigsaurem Eisenoxyd, Scheurer-Kestner später auf dieselbe Weise aus dem salpetersauren Salz. Das Verhalten aller dieser Salze mit einbasischen Säuren ist demnach dasselbe. Beim Erwärmen spalten sie sich zunächst in Säuren und lösliches Oxyd, welche getrennt bleiben, wenn viel Wasser vorhanden ist, später geht das lösliche Oxyd in das Metaoxyd von St.-Gilles über. Die Salze zweibasischer Säuren, wie z. B. das schwefelsaure Salz geben beim Erwärmen nur unlösliche basische Salze. — Erhitzt man endlich, wie es von Sénarmont geschehen ist, auf 250—300°, bei welcher Temperatur weder das colloïdale, noch das Meta-Oxyd existiren können, so scheidet sich langsamer oder rascher krystallisirtes wasserfreies Eisenoxyd ab und da die Zerlegung in Säure und Oxyd schon bei 70° stattfindet, so ist es nicht nöthig, die Reaction von Sénarmont für eine Wirkung des Druckes zu halten. Es gehört diese Zersetzung offenbar in die Kategorie der Dissociations-Erscheinungen. Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass diese Beobachtungen vollständig die Vorsichtsmassregeln erklären, welche bei der quantitativen Fällung des Eisens mit essigsaurem Natron zu beachten sind. Der beim Erhitzen entstehende Niederschlag ist colloïdales Eisenoxyd, welches unlöslich in der Salzlösung ist, aber beim Waschen mit kaltem Wasser sich zum grossen Theil auflöst und deshalb, wie die Erfahrung gezeigt hat, mit einer Lösung von Salmiak oder essigsaurem Ammoniak gewaschen werden muss. — Bei der Bereitung von Anilin nach der Methode von Béchamp wendet man jetzt viel weniger Essigsäure an, als dem gebildeten Oxyd entspricht und auch dieses ist leicht erklärlich, weil das essigsaure Eisenoxyd sich bei der hohen Temperatur in Eisenoxyd und Essigsäure zerlegt und die frei gewordene Säure auf neue Mengen des Metalles einwirken kann. Freilich muss sich eine gewisse Quantität von essigsaurem Anilin bilden, aber wenn die Dissociations-Tension dieses Salzes bei der obwaltenden Temperatur erheblich ist, so muss nothwendiger Weise eine kleine Quantität von Essigsäure genügen, um die Reaction vollständig zu Ende zu führen.

Ueber die Atomvolumen von Flüssigkeiten.

Von Frank Wigglesworth Clarke.

(Sill. Am. J. [2] 47, 180. March 1869.)

Wird das Gewicht eines bestimmten Volumens irgend einer Flüssigkeit bei 0° dividirt durch das Gewicht desselben Volumens ihres Dampfes von derselben Temperatur, so giebt der Quotient die Anzahl von Dampfvolumen an, welche 1 Vol. der Flüssigkeit bildet. Diese Quotienten nennt der Verf. *Dampfvolumen* der Flüssigkeiten. Freilich können nur wenige Flüssigkeiten bei 0° Dampf bilden und diese Dampfvolumen sind deshalb imaginäre Grössen, aber aus ihrem Vergleich ergeben sich sehr interessante Resultate. Der Verf. geht nicht in Details ein, weil die Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist und führt nur einige der erhaltenen Resultate an. In irgend einer homologen Reihe von flüssigen Verbindungen besitzt das erste Glied ein höheres Dampfvolumen als das zweite, das zweite ein höheres als das dritte und so fort. Die Differenz der Dampfvolumen der beiden ersten Glieder ist grösser als die zwischen dem 2. und 3. Gliede, diese wieder grösser, als zwischen dem 3. und 4. Gliede und so fort. Die erste dieser Regeln lässt sich noch weiter ausdehnen. Berechnet man nämlich die Anzahl von Dampfvolumen, die in Wirklichkeit von einem Volumen einer Flüssigkeit bei 0° bei ihrem Siedepunct gebildet werden, so ergiebt sich, dass das erste Glied einer Reihe mehr Dampf bildet, als das zweite, das zweite mehr, als das dritte und so fort. Danach scheint es, als ob durch die Zunahme des Siedepunctes beim Aufsteigen in einer Reihe der Abnahme in den Dampfvolumen nicht das Gleichgewicht gehalten wird. — In irgend einer Reihe von Substitutions-Verbindungen nimmt regelmässig das Dampfvolumen ab, wenn das Atomgewicht zunimmt. Arsenchlorür hat ein niedrigeres Dampfvolumen als Arsenfluorür, Bromide halten niedrigere Dampfvolumen als die entsprechenden Chloride, und Jodide niedrigere als die Bromide, Sulfide niedrigere als die entsprechenden Oxyde. — Wenn zwei Verbindungen gleiche Dampfvolumen haben, so sind ihre Atomvolumen ebenfalls gleich oder nahezu gleich und als allgemeine Regel ist das Dampfvolumen um so grösser, je kleiner das Atomvolumen ist. Ein genaues umgekehrtes Verhältniss zwischen Dampf- und Atomvolumen findet indess nicht statt und ein solches genaues Verhältniss ist auch unwahrscheinlich, weil die Dampfvolumen aus den specifischen Gewichten bei 0° berechnet, die Atomvolumen aber auf den Siedepunct bezogen sind.

Kopp hat aus dem Atomvolumen von Verbindungen die Atomvolumen einer Anzahl von Elementen berechnet. Der Verf. hat für eine Anzahl anderer Elemente das Atomvolumen aus den Dampfvolumen ihrer Verbindungen abgeleitet und zwar auf folgende Weise: Es ist oben erwähnt, dass Flüssigkeiten, deren Dampfvolumen gleich sind, auch gleiches Atomvolumen haben. So haben z. B. die verschiedenen isomeren Aether der Fettsäuren mit Methyl, Aethyl u. s. w.

gleiche Dampf- und Atomvolumen. Drei Körper von ganz verschiedener Natur, das Benzol, das Butyronitril und das Aethylenbromid, haben das gleiche Dampfvolumen 257, ihre Atomvolumen, nach Kopp's Methode berechnet, sind = 99—99,5 und 99,6. Gesetzt nun es soll das Atomvolumen eines Elementes in seinen flüssigen Verbindungen z. B. das des Bors bestimmt werden. Das Borbromid BBr_3 hat das Dampfvolumen 239. Essigsäure-Anhydrid hat das Dampfvolumen 238. Es müssen demnach die Atomvolumen beider Verbindungen nahezu gleich sein. Das Atomvolumen des Essigsäure-Anhydrids berechnet sich aber nach Kopp's Prozess zu 109,2. Nimmt man dieses als das Atomvolumen des Borbromids an und zieht davon das Atomvolumen der drei Bromatome ab, so bleibt für das Atomvolumen des Bors die Zahl 25,8. Das Bortriäthyl $(C_2H_5)_3B$ hat das Dampfvolumen 157. Dieses ist gleich dem der Oenanthylsäure, für welche sich das Atomvolumen 174 berechnet. Wird dieses als das Atomvolumen des Bortriäthyls angenommen und davon das Atomvolumen von C_6H_{15} abgezogen, so erhält man für das Atomvolumen des Bors die Zahl 25,5 Auf dieselbe Weise wurde das Atomvolumen des Bors aus 11 verschiedenen flüssigen Verbindungen abgeleitet. Die unter sich nicht gut übereinstimmenden Resultate (sie schwanken zwischen 19,7 und 31,9) geben als Mittel für das Atomvolumen des Bors die Zahl 25,4. — Das Atomvolumen des Phosphors wurde auf dieselbe Weise aus den Dampfvolumen von 11 flüssigen Verbindungen = 25,8 gefunden. Ebenso wurde das Atomvolumen von Arsen, Phosphor, Antimon, Wismuth, Silicium, Zinn, Zink, Selen, Chrom und Fluor berechnet. Der Verf. hat ferner aus 41 flüssigen Verbindungen für das Atomvolumen des Chlors die Zahl 22,9 (nach Kopp 22,8), für das des Broms aus 14 Verbindungen die Zahl 28,0 (nach Kopp 27,8), für das des Jods aus 9 Verbindungen die Zahl 38,5 (nach Kopp 37,5) erhalten.

Die Vergleichung der Atomvolumen dieser Elemente macht es sehr wahrscheinlich, dass das Atomvolumen jedes Elementes das Multiplum mit einer ganzen Zahl von dem Atomvolumen des die Gruppe characterisirenden Elementes sind. So sind die Atomvolumen der einwerthigen Elemente Multipla vom Atomvolumen des Wasserstoffs: H = 5,5 (Kopp), Cl = 22 (nach Kopp 22,8 als Mittel aus 17 Bestimmungen, von denen 7 für sich allein genommen das Mittel 22 geben), Br = 27,5 (nach Kopp 27,8), Jod = 38,5 (nach Kopp 37,5, nach des Verf.'s Bestimmungen 38,5). Die Atomvolumen der zweiwerthigen Elemente sind Multipla von dem des Sauerstoffs: O = 7,8 (nach Kopp 7,8 und 12,2), S = 23,4 (nach Kopp 22,6 und 28,6), Se = 23,4, Hg = 15,6, Zn = 23,4. Die Atomvolumen der dreiwerthigen Elemente sind Multipla von dem des Stickstoffs: N = 2,15—8,6 und 17,2 (nach Kopp N im Ammoniak = 2,3, in der Untersalpetersäure = 8,6 und im Cyan = 17,0), B, P, Vd und As = 25,8, Sb und wahrscheinlich auch Bi = 34,4. Die Atomvolumen der vierwerthigen Elemente sind Multipla von dem des Kohlenstoffs: C = 11,0

(Kopp), Si und Ti = 33, Sn = 44 (als Mittel aus den Dampfvolumen von 10 Verbindungen erhielt der Verf. die Zahl 41,8, jedoch ergab das $SnCl_4$ die Zahl 43,4 und das $(CH_3)_3C_2H_5Sn$ die Zahl 44).

Aus dem Laboratorium des Professor Engelhardt in St. Petersburg.

(Von A. Engelhardt in der russ. chem. Gesellschaft den 3/15. April vorgetragen.)

IV. *Ueber isomere Phenolsulfosäuren und die Einwirkung des Chlorbenzoyls auf ihre Kaliumsalze.* Von N. Solommanoff. — Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenol erhielt Kekulé (diese Zeitschr. N. F. 3, 199), wie bekannt, zwei isomere Phenolsulfosäuren, die er als *Phenolparasulfosäure* und *Phenolmetasulfosäure* bezeichnet hat. Das Kaliumsalz der Parasänre ist wasserfrei; das entsprechende Salz der Metasäure krystallisirt nach Angaben von Kekulé mit zwei Molecül Krystallwasser. In neuester Zeit haben Engelhardt und Latschinoff (diese Zeitschr. N. F. 4, 75), indem sie die Phenolsulfosäuren nach Kekulé's Verfahren darstellten und die Kaliumsalze zur Trennung derselben benutzten, die Beobachtung gemacht, dass nur das Kaliumsalz der Parasäure sich leicht in reinem Zustande darstellen lässt; das Kaliumsalz der Metasäure wurde von ihnen dagegen stets mit weniger Krystallwasser, als die Formel $C^6H^5KSO^4 + 2H^2O$ verlangt, erhalten. Auf Veranlassung der Herren Engelhardt und Latschinoff und unter ihrer Leitung habe ich aus 800 Grm. Phenol eine grosse Menge Phenolsulfosäuren dargestellt und sie nach Kekulé's Verfahren getrennt. Nach meiner Untersuchung existiren *drei isomere* Phenolsulfosäuren, die gleichzeitig bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenol sich bilden. Ich nenne diese Säuren *α*- oder *Para-Phenolsulfosäure*, *β*- oder *Meta-Phenolsulfosäure* und *γ-Phenolsulfosäure*.

Zur Darstellung der Phenolsulfosäuren wurden 100 Th. Phenol mit 90 Th. reiner Schwefelsäure zusammengebracht und das Gemisch bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sich überlassen. Nach einigen Tagen wurde das erhaltene Product in Wasser aufgelöst, die freie Schwefelsänre mit Baryumcarbonat entfernt, die abfiltrirte Lösung vorsichtig (so dass die Lösung noch schwach sauer blieb) mit Kaliumcarbonat neutralisirt und eingedampft. Beim Erkalten schied sich die 1. Krystallisation des Kaliumsalzes in sechsseitigen Blättchen (α-Salz) ab. Die von diesen Krystallen abfiltrirte Mutterlauge, nach dem Eindampfen und Erkalten, gab eine 2. Krystallisation des α-Salzes, dann eine 3. u. s. w. Beim weiteren Einengen der Mutterlaugen schied sich die 1. Krystallisation des in Nadeln krystallisirenden β-Salzes ab, dann die 2. u. s. w. Zuletzt blieb eine braune Mutterlauge. Die auf diese Weise getrennten Salze wurden umkrystallisirt, so dass die 1. Krystallisation des α-Salzes in reinem Wasser, die 2. in den Mut-

terlaugen von der 1. Krystallisation u. s. w. anfgelöst wurde. Aehnlich wurde die 1. Krystallisation der Nadeln (*β*-Salz) aus reinem Wasser umkrystallisirt, die Mutterlauge mit der 2. Krystallisation zusammengebracht u. s. w. Zuletzt blieb eine braune Mutterlauge zurück. Von jeder Krystallisation wurden Krystallwasserbestimmungen gemacht. Diejenigen Salze, welche kein Krystallwasser oder nicht mehr als ein halbes Procent enthielten, wurden zusammen noch einmal ans kochendem Wasser umkrystallisirt, wobei das reine *α*- oder *paraphenolsulfosaure* Kalium erhalten wurde. Alle in Nadeln krystallisirenden Salze, die 6—10 Proc. Krystallwasser enthielten, wurden zusammengemischt und in kochendem Wasser aufgelöst. Beim Erkalten schied sich die 1. aus Nadeln nnd weissen Körnern bestehende Krystallisation ab; die von dieser Krystallisation abfiltrirte Mutterlauge gab beim Eindampfen und Erkalten schon reine Nadeln des *β*-Salzes. Diese Nadeln, noch einmal aus reinem Wasser umkrystallisirt, lieferten vollständig reines *β*- oder *meta-phenolsulfosaures Kalium*. Bei dem Umkrystallisiren der Salze, die mehr als 10 Proc. Wasser enthielten und aus den letzten Mutterlaugen des *β*-Salzes, wurden neben den Nadeln desselben noch Blättchen des *γ-Salzes* erhalten. Die *α*- und *β*-Säuren bilden das Hauptproduct der Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenol; die *γ*-Säure bildet sich immer nur in sehr kleinen Quantitäten.

Die drei Salze unterscheiden sich durch Folgendes: *α-phenolsulfosaures Kalium* $C^6H^5KSO^4$ krystallisirt in sechsseitigen Blättchen und löst sich am schwersten von den drei isomeren Salzen in Wasser anf. Es schmilzt nicht bei 240° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. Mit basisch essigsaurem Blei giebt die wässerige Lösung des Salzes einen weissen Niederschlag des basischen Bleisalzes, welches selbst in kochendem Wasser unlöslich ist. *α-phenolsulfosaures Kalium* krystallisirt aus einer kochenden Lösung in zu Drusen vereinigten Nadeln; es löst sich leichter in Wasser als das *α*-Salz. Die beim Erkalten der kochenden wässerigen Lösungen ausgeschiedenen Krystallisationen des *β*-Salzes enthalten verschiedene Mengen Krystallwasser: 6,17 Proc., 7,52 Proc., 8,49 Proc., 9,94 Proc.; es wurden auch Salze mit 1,99 Proc. nnd 1,01 Proc. Krystallwasser erhalten. Bei dem freiwilligen Verdunsten an der Luft erhält man das *β*-Salz in langen, zugespitzten, platten Nadeln, welche 14,99 Proc. Wasser enthalten. Es folgt daraus, dass das *β*-Salz je nach den Umständen mit verschiedenen Mengen Wasser krystallisiren kann. Aus den kochenden Lösnngen scheidet sich das Salz mit 1 Mol. Krystallwasser (theor. 7,82 Proc.), beim freiwilligen Verdunsten an der Luft mit 2 Mol. (theor. 14,5 Proc.). Das *β*-Salz nnterscheidet sich sehr scharf von den *α*- nnd *γ*-Salzen dadurch, dass es bei 235—240° zu einer gelben durchsichtigen Flüssigkeit schmilzt, welche nach dem Erkalten zu einer glasartigen Masse erstarrt. Das basisch essigsaure Blei erzeugt in den wässerigen Lösnngen des *β*-Salzes einen weissen Niederschlag des basischen Bleisalzes, welches beim Kochen der Flüssigkeit sich zusammenbackt, von siedendem Wasser aufgelöst wird und beim Er-

kalten sich als weisses Pulver ausscheidet. Das Kaliumsalz der β-Säure verwittert sehr schnell an der Luft. *γ-Phenolsulfosaures Kalium* krystallisirt in dünnen platten Nadeln und Blättchen und ist sehr leicht löslich in Wasser. Bei den γ-Salzen von verschiedener Darstellung wurde 16,28 Proc., 17,8 Proc. und 16,43 Proc. Krystallwasser gefunden. Die Formel $C^6H^5KSO^4 + 2^1/_2H^2O$ verlangt 17,51 Proc. Wasser. Das γ-Salz verwittert nicht so schnell wie das β-Salz. Es schmilzt nicht beim Erwärmen bis auf 240°. Mit basisch essigsaurem Blei giebt es einen weissen Niederschlag des basischen Bleisalzes, welches beim Erwärmen der Flüssigkeit sich nicht zusammenbackt und von kochendem Wasser nur wenig aufgenommen wird.

Engelhardt und Latschinoff haben gezeigt, dass beim Erwärmen des Chlorbenzoyls mit trockenem α- oder paraphenolsulfosauren Kalium unter Entwickelung von Salzsäure Benzoylphenolsulfosäure gebildet wird. Die Reaction geht dabei ganz glatt nach der Gleichung $C^6H^4(KSO^3)OH + C^7H^5OCl = C^6H^4(KSO^3)O(C^7H^5O) + HCl$. Beim Erwärmen des Chlorbenzoyls mit trockenem metaphenolsulfosaurem Kalium verläuft aber nach E. und L. die Reaction ganz anders: gleichzeitig mit Chlorkalium entsteht ein neutrales gelbes Oel. Dieses Oel wurde von E. und L. nicht näher untersucht — sie haben nur gezeigt, dass es Schwefel enthält. Das von den Versuchen der Hrn. E. und L. zurückgebliebene Oel erstarrte beim längeren Aufbewahren zu einer krystallinischen Masse. Nach dem Auspressen dieser Masse zwischen Fliesspapier und dem Umkrystallisiren aus einer Mischung von Aether und Alkohol, wurden prismatische Krystalle erhalten, welche bei der Untersuchung sich als *Benzophenid* $C^6H^5O(C^7H^5O)$ erwiesen. Ich habe die Versuche von E. und L. wiederholt und auch die Einwirkung des Chlorbenzoyls auf das γ-Salz untersucht.

Beim Erwärmen des α-phenolsulfosauren Kaliums mit Chlorbenzoyl erhält man unter Entwickelung von HCl, reines α-benzoylphenolsulfosaures Kalium, welches beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in langen grossen Nadeln sich ausscheidet. Chlorbaryum bringt in einer Lösung des Kaliumsalzes einen weissen Niederschlag hervor. Der Niederschlag löst sich in kochendem Wasser; beim Erkalten schiesst das Baryumsalz in zu Büscheln vereinigten Nadeln an. Ebenso wirkt das Chlorbenzoyl auf das Kaliumsalz der γ-Säure. Beim Erwärmen des trockenen Salzes mit Chlorbenzoyl auf 140° während einiger Stunden wurde, unter Entwickelung von Salzsäure, eine feste Masse erhalten, die nach der Behandlung mit Aether in Wasser aufgelöst und mit Chlorbaryum ausgefällt wurde. Das erhaltene Baryumsalz wurde durch Kaliumsulfat in das Kaliumsalz umgewandelt, welches durch seine Eigenschaften sich von dem Kaliumsalz der α-Säure unterscheidet. *γ-Benzoylphenolsulfosaures Kalium*, bei 130° getrocknet, hat die Zusammensetzung $C^6H^4(KSO^3)O(C^7H^5O)$. Es ist schwerlöslich in kaltem Wasser und löst sich leicht in kochendem. Beim Erkalten wird die Lösung zu einer gelatinösen Masse, die aus sehr feinen, zu Warzen vereinigten Nadeln besteht. Das Salz löst sich auch in kochendem

Weingeist; die Lösung gesteht beim Erkalten zu einer gelatinösen Masse, welche nach einiger Zeit von selbst vollständig in zu Sternen vereinigten Nadeln verwandelt wird. *γ-Benzoylphenolsulfosaures Baryum* $C^6H^4(BaSO^3)O(C^7H^5O)$ wurde aus dem Kaliumsalze durch Chlorbaryum dargestellt. Es löst sich schwerer im Wasser als das entsprechende α-Salz und scheidet sich beim Erkalten einer kochenden Lösung als weisses Pulver ab. Bei der Einwirkung des Chlorbenzoyls auf das β-phenolsulfosaure Kalium erhielt ich dieselben Resultate wie E. und L. Beim Erwärmen des trockenen β-phenolsulfosauren Kaliums mit Chlorbenzoyl auf 125° schmilzt das Gemisch ohne Salzsäureentwickelung zu einer gelben Flüssigkeit. Die nach dem Erkalten erhaltene zähe amorphe Masse wurde mit Potaschelösung behandelt und das dabei ausgeschiedene gelbliche Oel in Aether aufgelöst. Aus 6 Grm. des β-Salzes wurden 1,4 Grm. Oel erhalten. Das nach dem Verdampfen des Aethers zurückgebliebene Oel erstarrte bald zu einer weissen, krystallinischen, durch ein gelbes Oel getränkten Masse. Die Masse, zwischen Papier ausgepresst, gab nach dem Umkrystallisiren aus einer Mischung von Aether und Alkohol die Krystalle von *Benzophenid* geliefert. Das Benzophenid war das einzige wohlcharacterisirte Product dieser Reaction. Es ist mir nicht gelungen das gelbliche Oel in reinem Zustande zu erhalten; ich konnte nur nachweisen, dass es schwefelhaltig ist. Die von dem ätherischen Auszuge getrennte wässerige Lösung enthielt Schwefelsäure, Benzoësäure und in einigen Fällen eine kleine Menge einer Benzoylphenolsulfosäure, die durch Chlorbaryum aus der Lösung ausgefällt werden konnte. Dieses Baryumsalz scheint nach seinen Eigenschaften das γ-benzoylphenolsulfosaure Baryum zu sein, dessen Bildung einer Beimischung kleiner Mengen von γ-Salz zum β-Salz zugeschrieben werden kann.

Ich habe auch versucht das Chlorbenzoyl auf das nach Kolbe's Verfahren dargestellte (Ann. Ch. Pharm. 147, 71 od. d. Z. F. 5, 231) nitrophenolsulfosaureKalium einwirken zu lassen. Es hat sich aber dabei herausgestellt, dass die beiden Körper gar nicht auf einander einwirken: es bildet sich keine Benzoylnitrophenolsulfosäure. Diese Thatsache beweist, dass die Nitrogruppe NO^2 bei ihrem Eintreten in die Phenolsulfosäure einen ähnlichen Einfluss, wie die Gruppe SO^3H auf den alkoholischen(durch Säureradicale vertretbaren) Wasserstoff der Phenolsulfosäure ausübt; in beiden Fällen nimmt derselbe metallischen Character an (die Nitrophenolsulfosäure nähert sich den zweibasischen Säuren) und wird dadurch nicht mehr durch Säureradicale vertretbar, wie es E. und L. (d. Z. N. F. 4, 270) für die Phenoldisulfosäure nachgewiesen haben.

V. *Ueber die Einwirkung des Schwefelsäurechloranhydrids $HClSO^3$ auf Phenol und phenolsulfosaures Kalium.* Von A. Engelhardt und P. Latschinoff. — In der obigen Abhandlung wurde festgestellt, dass, wenn man Phenol mit Schwefelsäure behandelt, gleichzeitig drei isomere Phenolsulfosäuren entstehen. In der Voraussetzung, dass bei der Anwendung des Schwefelsäurechloranhydrids

SO^3HCl, anstatt Schwefelsäure, vielleicht nur eine Säure — und zwar, wenn SO^3HCl ebenso wie Chlorbenzoyl einwirken wird, eine dem Benzophenid entsprechende Säure $C^6H^5O(HSO^3)$ gebildet wird, haben wir denselben auf Phenol einwirken lassen. Setzt man zu 1 Mol. Phenol vorsichtig 1 Mol. SO^3HCl zu, so tritt eine starke Reaction ein. Das Gemisch erwärmt sich, die Salzsäure wird frei und man erhält zuletzt eine dicke rothe Flüssigkeit. Um die Salzsäure vollständig auszutreiben, wurde das Product noch einige Zeit gelinde erwärmt, dann in Wasser aufgelöst, mit Bariumcarbonat neutralisirt und abfiltrirt. Das auf diese Weise dargestellte Barynmsalz wurde in das Kaliumsalz umgewandelt. Die Untersuchung dieses Salzes hat gezeigt, dass es vollständig reines *α*- oder *paraphenolsulfosaures Kalium* $C^6H^4(KSO^3)O(H)$ war. Nimmt man auf 1 Mol. SO^3HCl 2 Mol. Phenol, so bildet sich unter Entwickelung von Salzsäure eine dicke rothe Flüssigkeit, welche vollständig von Wasser aufgelöst wird. Die Lösung liefert nach dem Neutralisiren und Eindampfen ein phenolsulfosaures Salz. Erhitzt man aber das erhaltene Product, vor dem Auflösen im Wasser, auf dem Sandbade, so wird es nicht mehr vollständig in Wasser löslich: was zurückbleibt ist Phenol und die wässerige Lösung enthält eine Phenolsulfosäure. Behandelt man ferner eine klare wässerige Lösnng des unmittelbaren Products (der Einwirkung des 1 Mol. SO^3HCl auf 2 Mol. Phenol) mit Aether, so zieht derselbe das Phenol ans und die Phenolsulfosäure bleibt in der Lösnng. 47 Grm. Phenol wurden mit 26½ Grm. SO^3HCl zusammengebracht, das gebildete Product in Wasser aufgelöst und die wässerige Lösung mit Aether behandelt. Nach dem Verdampfen der ätherischen Lösnng blieben 22 Grm. Phenol zurück. Die wässerige Lösung wurde mit Potasche neutralisirt und eingedampft. Nach dem Erkalten der Lösung krystallisirten zuerst Blättchen des *α*- oder *paraphenolsulfosauren Kaliums* und aus der abfiltrirten Mutterlauge wurden Nadeln des *β*- oder *metaphenolsulfosauren Kaliums* erhalten. Es scheint, dass bei der Einwirkung des 1 Mol. SO^3HCl auf 2 Mol. Phenol, unter Entwickelung von Salzsäure, eine in Wasser lösliche, sehr unbeständige Verbindung aus 2 Mol. Phenol mit 1 Mol. SO^3 gebildet wird. Lässt man SO^3HCl auf das trockene paraphenolsulfosaure Kalium einwirken, so entwickelt sich Salzsäure und wird ein dicker Brei erhalten. Nach dem Auflösen in Wasser wurde das entstandene Product zuerst in das Baryum- und dann in das Kaliumsalz übergeführt. Das erhaltene Kaliumsalz hat sich bei der Untersuchnng als *phenoldisulfosaures Kalium* $C^6H^3(KSO^3)^2OH + H^2O$ erwiesen. Bei dem Zusammenbringen des phenoldisulfosauren Kalinms mit SO^3HCl findet Salzsäureentwickelnng statt; aus dem erhaltenen Product wurde aber nur das unveränderte phenoldisulfosaure Kalium erhalten.

VI. *Ueber die Phenolphosphorsulfosäure.* Von B. Maikopar. — In der Absicht eine Pheuolphosphorsäure zu erhalten habe ich, auf Veranlassung des Hr. Professor Engelhardt und unter seiner

Leitung, die wasserfreie Schwefelsäure auf phosphorsaures Phenol und auch das Phosphoroxychlorid auf paraphenolsulfosaures Kalium einwirken lassen. Zu dem vollständig reinen phosphorsauren Phenol (bei der Analyse gef. 66,37 Proc. C, 5,25 Proc. H, 9,2 Proc. Ph — theor. 66,26 Proc. C, 4,6 Proc. H, 9,51 Proc. P) wurden Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure eingeleitet bis alles in eine rosenroth gefärbte dicke Flüssigkeit verwandelt wurde. Diese Flüssigkeit wurde in Wasser aufgelöst, mit Baryumcarbonat gesättigt und die abfiltrirte Lösung eingedampft; das Baryumsalz schied sich nach dem Erkalten in weissen unkrystallinischen Massen ab. Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Zahlen, welche ziemlich gut mit der Formel des phenolphosphorsulfosauren Baryums $(C^6H^4BaSO^3)^3PO^4$ übereinstimmen. Das trockene Salz gab 27,72 Proc. Ba, 29,48 Proc. SO^3 und 4,03 Proc. P, während die Formel $(C^6H^4BaSO^3)^3PO^4$ 26,74 Proc. Ba, 31,23 Proc. SO^3 und 4,03 Proc. P verlangt. Aus dem Baryumsalz wurde das Kaliumsalz dargestellt, welches aus wässerigen Lösungen durch Alkohol in weissen krystallinischen Massen abgeschieden werden kann. Das Kaliumsalz gab 3,99 Proc. P, während die Formel $(C^6H^4KSO^3)^3PO^4$ 4,56 Proc. P verlangt. Da bei einer anderen Darstellung, wo das phosphorsaure Phenol gerade wie das erste Mal der Wirkung der wasserfreien Schwefelsäure ausgesetzt wurde und das erhaltene Product auf die oben beschriebene Weise in Baryum- und Kaliumsalze übergeführt war, wurden andere Zahlen bei der Analyse erhalten (das Baryumsalz hatte nämlich 32,36 Proc. Ba, 30,83 Proc. SO^3, 4,26 Proc. P und das Kaliumsalz 5,5 Proc. P gegeben), so ist mir klar geworden, dass bei dieser Reaction ein Gemenge der Sulfosäuren sich bildet, deren Trennung bei der Unkrystallisirbarkeit der Salze unmöglich ist. Darum suchte ich einen anderen Weg um die Phenolphosphorsulfosäure zu erhalten. Zu diesem Zwecke liess ich das Phosphoroxychlorid auf paraphenolsulfosaures Kalium einwirken in der Voraussetzung, dass dabei das Phosphoroxychlorid ähnlich wie das Chlorbenzoyl unter Salzsäureentwickelung Phenolphosphosulfosäure geben würde, wie die folgende Gleichung veranschaulicht:

$$3C^6H^4KSO^3OH + POCl^3 = (C^6H^4KSO^3)^3PO^4 + 3HCl.$$

Der Versuch hat aber diese Voraussetzung nicht bestätigt. Beim Erwärmen des Phosphoroxychlorids mit trockenem paraphenolsulfosauren Kalium erhielt ich eine feste Masse, die mit Aether ausgezogen, hauptsächlich Chlorkalium nebst einer kleinen Menge eines leichtlöslichen organischen Salzes hinterliess. Die ätherische Lösung gab nach dem Verdunsten des Aethers ein dickes Oel, welches zu einer glasartigen Masse erstarrte. Diese Verbindung enthielt Chlor, Phosphor und Phenolsulfosäure-Gruppe. Die Analyse hat Zahlen gegeben, welche keiner bestimmten Formel entsprechen. Diese Verbindung zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Salzsäure und einer Phosphor und Schwefel enthaltenden organischen Säure.

St. Petersburg, April 1869.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Canaüba-Wachses. Von Nevil Story-Maskelyne. — Dieses Wachs bildet einen Ueberzug auf den Blättern einer Palme Copernicia cerifera, dem Canaüba-Baum der Brasilianer. In geschmolzenem Zustande ist dieses Wachs hellgelb mit einem schwachen Stich ins Grüne, es ist bei gewöhnlicher Temperatur beträchtlich härter als Bienenwachs, schmilzt bei ungefähr 84°, hat das spec. Gewicht 0,99907 und hinterlässt etwa 0,14 Proc. Asche. — Das rohe Wachs wurde mit alkoholischer Kalilösung, die 1/6 ihres Gewichtes Kali enthielt, gekocht bis die Flüssigkeit klar wurde und dann der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand, welcher die verseiften Poducte enthielt, wurde in eine Lösung von Bleizucker eingetragen. Sofort nahm die ganze Masse eine gelbe Farbe an. Sie wurde darauf sorgfältig getrocknet und mit Aether extrahirt. Darin lösen sich die Wachsalkohole leicht. Das unlösliche Bleisalz wurde mit Salzsäure zersetzt. — Bei einem anderen Versuche wurde nach der Verseifung die klare Lösung mit Wasser gefällt, dann der Alkohol abdestillirt und in dem Gemisch von Seife und Alkohol die Säuren durch Salzsäure frei gemacht. Das Gemisch von Säuren und Alkoholen wurde dann in siedendem Alkohol gelöst, die Säuren mit Ammoniak neutralisirt und mit Chlorbaryum ausgefällt. Dann wurde der Alkohol abdestillirt und der Niederschlag erst mit siedendem Wasser ausgezogen, dann abfiltrirt, getrocknet, gepulvert und mehrmals mit Weingeist extrahirt. Das Ungelöste wurde zur Untersuchung auf die Säuren bei Seite gesetzt. — Der in Alkohol gelöste Theil wurde darauf mit Aether ausgezogen und durch wiederholtes Krystallisiren aus diesem Lösungsmittel wurde eine bei 88° schmelzende, harte, halbdurchsichtige, electrische Masse erhalten, die in heissem Alkohol und Aether löslich war, sich aus Alkohol beim Erkalten als Gallerte, aus Aether aber in kleinen blättrigen Krystallen abschied. Die Analyse ergab die Formel $C_{31}H_{64}O$. Die Vermuthung, dass dieser Alkohol *Melissin* sei, wurde bestätigt durch die Umwandlung desselben in Melissinsäure beim Erhitzen mit Natronkalk auf 270°. Die so erhaltene und gereinigte Säure schmolz bei 91°, war stark electrisch und nur äusserst schwierig in Alkohol löslich. Ihre Analyse ergab eine mit den Formeln $C_{31}H_{62}O_2$ und $C_{30}H_{60}O_2$ übereinstimmende Zusammensetzung. Ihr Silbersalz, aus der alkoholischen Lösung des Ammoniaksalzes mit alkoholischem salpetersaurem Silber gefällt, war weiss, pulverig, sehr lichtempfindlich und gab bei der Analyse Zahlen, die besser für die Formel $C_{30}H_{59}AgO_2$ als für $C_{31}H_{61}AgO_2$ passen.

Die grosse Menge von Alkohol, die der Verf. erhielt, machte es wahrscheinlich, dass derselbe in freiem Zustande im Wachs enthalten sei. Directe Versuche, bei denen das Wachs direct mit Alkohol ausgezogen wurde, haben dieses bestätigt.

Ausser dem Melissin sind in dem Wachs noch andere Alkohole in kleinen Mengen enthalten, die sehr schwer rein darzustellen sind. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol und Aether glaubt der Verf. noch einen bei 78° schmelzenden Alkohol $C_{23}H_{48}O$ und eine bei 105° schmelzende Substanz von der Zusammensetzung $C_{39}H_{82}O_3$ isolirt zu haben.

Um die Natur des in grösserer Menge vorkommenden Alkohols etwas genauer festzustellen, hat der Verf. einige Derivate desselben bereitet. Zur Darstellung des Jodids wurde der Alkohol in einem Schwefelsäurebade von 120—135° geschmolzen, dann eine kleine Menge von Phosphor darin aufgelöst und überschüssiges Jod hinzugesetzt. Nach längerem Erhitzen auf 130° wurde die Masse mit Wasser bei 80° geschüttelt, dann getrocknet und mit Aether digerirt. Das Jodid blieb ungelöst und zeigte den Schmelzpunct 67°, während ein bei 70—70,5° schmelzender Körper in Lösung ging. Silberoxyd scheint bei 100—120° auf dieses Jodid nicht einzuwirken. Die Analysen des Jodids ergaben Zahlen, die annähernd mit den Formeln $C_{30}H_{61}J$ und $C_{31}H_{63}J$ übereinstimmten. Das Jodid scheint sich mit Ammoniak und Anilin zu losen Verbindungen zu vereinigen, aus denen es beim Kochen mit Wasser oder beim Schmelzen wieder frei gemacht wird. — Durch wieder-

holte Behandlung des Alkohols mit Phosphorsuperchlorid wurde eine bei ungefähr 65° schmelzende Substanz erhalten, deren Schmelzpunct nach dem Erwärmen mit Wasser aber auf 61° sank. Siedender Alkohol zog aus dem Producte eine bei 64,5° schmelzende Substanz aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether bei 65—65,5° schmolz. Die Analyse ergab Zahlen, die für keine einfache Formel passen. Der Verf. vermuthet, dass dieser Körper ein Gemenge der beiden Chlorverbindungen $C_{30}H_{61}Cl$ (oder $C_{31}H_{63}Cl$) und $C_{30}H_{60}Cl_2$ (oder $C_{31}H_{62}Cl_2$) sei. — Um die Sulfosäure zu erhaten wurde der Alkohol mit Schwefelsäure im Wasserbade unter beständigem Umrühren erwärmt, bis er gelöst oder vielleicht besser sich suspendirt hatte. Die Masse wurde darauf in Alkohol gelöst und mit alkoholischem Kali gesättigt. Es entstand ein bedeutender weisser Niederschlag, der nach wiederholtem Auskochen mit Wasser einen weissen flockigen Rückstand hinterliess, der auch in Alkohol und Aether kaum löslich war, bei 96° schmolz und bei der Analyse Zahlen gab, die besser für die Formel $C_{31}H_{63}KSO_4$ als für $C_{30}H_{61}KSO_4$ passen.

Die Säuren hat der Verf. bis jetzt nicht näher untersucht, sie sind schwer von einem ihnen anhängenden harzigen Körper zu trennen und bestehen aus einem Gemenge mehrerer Säuren von ganz verschiedenen Schmelzpuncten.

(Chem. Soc. J. 7, 87.)

Ueber einige Bestandtheile des Capaivabalsams. Von Dr. Emil G. Strauss. — Verf. hat die unter dem Namen *Maracaibobalsam* (von Columbien) im Handel vorkommende Sorte Copaivabalsam untersucht. Derselbe war weingelb, von Syrupsconsistenz, dem spec. Gew. 0,990 bei 15° C., in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Er bildete mit Ammoniak eine klare, durch viel Wasser sich trübende Lösung, mit Magnesia eine plastische, seifeartige Masse. Er riecht beim Erhitzen nicht terpentinartig, färbt sich durch concentrirte Schwefelsäure braunroth.

Kocht man den Balsam mit verdünnter Natronlauge, so scheidet sich auf der Oberfläche der grösste Theil des ätherischen Oels ab; dasselbe wurde von der alkalischen Lauge getrennt und durch Chlorcalcium entwässert. Rectificirt ist es wasserhell, riecht angenehm aromatisch, schmeckt brennend bitter. Siedep. 250—260°, spec. Gew. 0,921 bei 10° C. Es löst sich in Aether, Benzol und Chloroform, in etwa 3 Thln. kaltem absoluten Alkohol, leichter in heissem Alkohol, scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten wieder ab. Verdünnte Salpetersäure färbt das Oel gelb, Salpetersäure von 1,4 intensiv roth; sie wirkt nach einigen Minuten heftig oxydirend darauf unter Bildung einer harzartigen Masse, die sich beim Erwärmen mit der darüber stehenden Flüssigkeit auf dem Wasserbad löst; nach dem Verdunsten bleibt ein harzartiger, in Kalilauge mit rother Farbe löslicher Rückstand; Salzsäure fällt aus der kalischen Lösung einen amorphen, in Weingeist löslichen Körper. — Die Formel des Oeles wurde durch die Analyse und die zu 9,5 gefundene Dampfdichte als $C_{20}H_{32}$ bestimmt; seither gab man dem Copaivaöl die Formel $C_{10}H_{16}$.

Metacopaivasäure $C_{22}H_{34}O_4$. Aus der vom ätherischen Oel getrennten alkalischen Harzlösung fällt Salmiaklösung die in Salzlösungen unlöslichen Harzseifen nebst dem in der Flüssigkeit noch gelösten ätherischen Oel. Aus der durch genässtes Papier filtrirten ammoniakalischen Lösung fällt Salzsäure einen flockigen, auf der Flüssigkeit schwimmenden Niederschlag, der filtrirt, an der Luft getrocknet und aus kochendem Weingeist wiederholt umkrystallisirt wurde. Die so erhaltene Säure, deren Menge im Copaivabalsam sehr gering ist, krystallisirt in Blättern, löst sich in Weingeist und Aether, in Steinöl erst beim Erwärmen, nicht in Wasser; sie schmilzt bei 205—206°, treibt Kohlensäure aus den Carbonaten aus, zeigt saure Reaction. — Ihre neutrale Lösung in Ammoniak giebt mit Baryum-, Calcium- und Bleisalzen weisse Niederschläge. Das *Silbersalz* $C_{22}H_{32}O_4Ag_2 + H_2O$ löst sich schwer in Wasser, leicht in Ammoniak, ist bei 150° wasserfrei. Das

Kupfersalz $C_{22}H_{32}O_4Cu + H_2O$ ist ein bläulich grüner Niederschlag. Das Natriumsalz krystallisirt, ist sehr hygroscopisch. — Verf. hält es für sehr wahrscheinlich, dass die Metacopaivasäure identisch ist mit Werner's Gurgunsäure (Jahresber. 1862, 461), obwohl der Schmelzpunct der letzteren um 14 bis 15° höher gefunden wurde. (Ann. Ch. Pharm. 148, 148.)

Ueber das Verhalten des Kohlenoxysulfids gegen alkoholische Kalilösung. Von Dr. Carl Bender. — Nach Than's Methode bereitetes Kohlenoxysulfid, zu dessen vollständiger Reinigung die zur Absorption des Schwefelkohlenstoffs dienende Röhre mit unvulkanisirtem Kautschuck in einer — 18 bis — 23° hervorbringenden Kältemischung stehen muss, wird von sehr kalt gehaltener alkoholischer Kalilauge absorbirt, und nach längerem Einleiten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Die abgepressten Krystalle werden aus 50—60° warmem Weingeist umkrystallirt; da bei langsamem Erkalten die Lösung sich leicht zersetzt, ist sie direct in Eiswasser zu stellen. Die weissen nadelförmigen, dem xanthogensauren Kalium sehr ähnlichen Krystalle sind $C_3H_5SO_2K$. — Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung, sehr leicht in Alkohol, nicht in Aether; es ist nicht zerfliesslich. Es zersetzt sich schon bei 100°, zerfällt bei 170° nach der Gleichung:

$$2C_3H_5SO_2K = COS + \underset{\text{einfach Schwefeläthyl}}{(C_2H_5)_2S} + CO_3K_2.$$

Beim Erwärmen der wässerigen Lösung zerfällt es nach der Gleichung:

$$2C_3H_5SO_2K + 2H_2O = H_2S + CO_3K_2 + 2C_2H_6O + COS.$$

Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung bildet sich Kohlenoxysulfid, Schwefelalkali und ein krystallinischer Niederschlag. — Debus (Ann. Ch. Pharm. 75, 128) erhielt aus sogen. äthersulfosaurem Aethyloxyd durch alkoholische Kalilauge ein Salz von der nämlichen Zusammensetzung:

$$CS_2O(C_2H_5)_2 + HOK = CSO_2(C_2H_5)K + C_2H_6S.$$

Dieses, später auch auf verschiedene andere Weisen erhaltene Salz stimmt in seinen Reactionen mit dem Salz des Verf.'s so sehr überein, dass Verf. beide Salze für identisch hält. Bleiacetat giebt mit des Verf.'s Salz den characteristischen krystallinischen, im Ueberschuss löslichen Niederschlag. Kupfersulfat einen gelben harzigen Niederschlag. Sublimat giebt mit dem Salz von Debus nur eine schwache Fällung, während auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich ein gelbes Oel abscheidet. Das Salz des Verf.'s giebt mit Sublimat einen reichlichen Niederschlag in krystallinischen Blättchen, der im Ueberschuss der Sublimatlösung löslich ist, beim Stehen gelblich wird, und beim Erhitzen sich unter Bildung eines röthlich gelben krystallinischen Körpers zersetzt. — Debus erwähnt nicht, dass der durch Silbernitrat entstehende Niederschlag im Ueberschuss der Silberlösung löslich ist. — Bei den Reactionen mit Cadmium-, Zink- und Nickelsulfat wäre noch hinzuzufügen, dass bei Cadmiumlösung erst nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen ein gelber, bei Zinklösung beim Stehen bald ein weisser, bei Nickellösung durch Erwärmen ein grünlichbrauner Niederschlag entsteht. — Eisenchlorid giebt einen gelben, bald röthlich gelb werdenden, durch Erwärmen unveränderlichen Niederschlag. — Frisch bereitete Eisenvitriollösung fällt anfangs nicht; nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen trübt sich die Flüssigkeit und scheidet einen schwarzen Niederschlag ab. — Goldchlorid giebt einen gelblichweissen, bald grau bis graulichbraun werdenden Niederschlag; Kobaltchlorid anfangs keinen, beim Stehen oder Erhitzen einen tief schwarzen Niederschlag. — Kaliumpermanganat wird unter Abscheidung eines braunen Niederschlags entfärbt.

Für das Salz sind drei Formeln möglich:

$$CS{}^{OC_2H_5}_{OK}, \quad CO{}^{SC_2H_5}_{OK} \quad \text{und} \quad CO{}^{OC_2H_5}_{SK}.$$

Für jede dieser Formeln lassen sich aus den Bildungs- und Zersetzungs-

weisen Gründe geltend machen, keine aber ist mit Bestimmtheit erwiesen; die Beobachtungen zeigen, mit welcher Leichtigkeit Schwefel und Sauerstoff ihre Plätze wechseln. (Ann. Ch. Pharm. 148, 137.)

Ueber Pimarsäure und ihre Modificationen. Von Dr. Julius Duvernoy. — Laurent (Ann. chim. phys. [2] 72, 383) gab der von ihm im Harz von Pinus maritima aufgefundenen Pimarsäure die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ und fand, dass sie durch Destillation im Vacuum in die isomere Sylvinsäure übergehe; Siewert (Zeitschr. f. ges. Naturw. 14, 311) giebt an, sie destillire unverändert. Maly (Ann. Ch. Pharm 129, 94 u. Journ. pract. Chem. 86, 111) erklärt Pimarsäure für identisch mit Sylvinsäure und giebt beiden die Formel $C_{44}H_{64}O_5$.

Zur Darstellung der Pimarsäure zieht Verf. den im Handel vorkommenden französischen Galipot, der von Pinus maritima de Candolle (Pinus pinaster Ait.) stammt, gepulvert 2 Tage lang mit ziemlich verdünntem Alkohol aus; letzterer nimmt nur ätherisches Oel und unkrystallinische Harzsäure auf und färbt sich stark gelb, so lange die Extraction unvollendet ist. Die mehrmals mit Alkohol gewaschene körnige Masse wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt und lieferte schon nach zweimaliger Krystallisation eine farblose Säure. Dieselbe bildet harte körnige Krusten, die unter dem Mikroscop als gut ausgebildete Rechtecke erscheinen; löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 149°, siedet über 320°. Laurent giebt als Schmelzp. 125°, Siewert 155° an; letzterer als Siedep. offenbar durch Druckfehler 182°. Die Analyse führt zur Formel $C_{20}H_{30}O_2$.

Das *Natriumsalz* $C_{20}H_{29}O_2Na + 4H_2O$ scheidet sich aus der Lösung der Säure in überschüssiger sehr verdünnter Natronlauge beim Erkalten in glänzenden Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in perlglänzenden Blättchen erhalten werden. Beinah unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether; viel Wasser zerlegt es in freies Alkali und saures Salz. Verliert das Krystallwasser bei 100°, wird bei 140° nicht zersetzt. — *Kaliumsalz* $C_{20}H_{29}O_2K + 2C_{20}H_{30}O_2$ scheidet sich krystallinisch ab, wenn man die Säure in heisse alkoholische Kalilauge einträgt, bis die Reaction nur mehr schwach alkalisch ist. Schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich, schmilzt bei 121°. Ein neutrales Kaliumsalz erhielt Verf. nur einmal in kleiner Menge. — Das *Ammoniaksalz* $C_{20}H_{29}O_2NH_4 + C_{20}H_{30}O_2$, aus der Säure und wässerigem Ammoniak in langen seideglänzenden Nadeln erhalten, ist löslich in Wasser, wird durch viel Wasser zersetzt. — Das Magnesium-, Calcium-, Baryum-, Strontium- und Bleisalz lassen sich leicht aus dem Natriumsalz darstellen und aus Alkohol und Aether reinigen. — Das *Silbersalz* $C_{20}H_{29}O_2Ag$ wird am Licht leicht roth. — Laurent und Siewert bezeichnen alle diese Salze als unkrystallinisch; Laurent giebt die Unkrystallisirbarkeit des Bleisalzes als Unterschied zwischen Pimarsäure und Sylvinsäure an, Verf. erhielt das Bleisalz aus Aether krystallisirt.

Durch Einwirkung von Jodäthyl auf pimarsaures Silber entsteht ein gelber, beim Verdunsten ätherischer Lösungen harzartig zurückbleibender Körper, aus welchem alkoholische Kalilauge unveränderte Pimarsäure regenerirt, während alkoholisches Ammoniak selbst bei 120—125° nicht darauf einwirkt. — Bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Pimarsäure entsteht unter Salzsäureentwicklung eine gelbrothe, ölige, nicht unzersetzt destillirende Flüssigkeit, die mit Wasser wieder Pimarsäure liefert; beim Erhitzen derselben bildet sich unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Phosphorchlorür ein Körper, der weder von Wasser, noch von Ammoniak, noch von Kalilauge gelöst wird. — Leitet man Salzsäure in eine alkoholische Lösung von Pimarsäure, so erwärmt sie sich, wird braun und scheidet plötzlich eine modificirte Pimarsäure als krystallinischen Niederschlag aus, welche mit Ammoniak kein krystallinisches, sondern ein gallertartiges Salz liefert.

Die freie Säure schmilzt bei 143°, krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen abgestumpften Dreiecken.

Bei der Destillation der Pimarsäure erhielt Verf. ein gelbes, durchsichtiges, sprödes Harz, das sich in Alkohol löste; die Lösung setzte nach einigen Tagen keine Krystalle ab. Das Ammoniaksalz dieser Säure erhielt Verf. als Gallerte, die sich erst nach einigen Tagen in nadelförmige Krystalle verwandelte. Die freie Säure schmilzt bei 129°, ist also nicht, wie Siewert angiebt, unveränderte Pimarsänre. — Aus Colophonium dargestellte Sylvinsänre schmilzt bei 129° und giebt ein gallertartiges Ammoniaksalz. — Beide Modificationen der Pimarsäure wirken linksdrehend.

Des Verf.'s Beobachtungen widersprechen den Angaben Maly's.

(Ann. Ch. Pharm. 148, 143.)

Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung. Von Dr. Rich. J. Maly. — Verf. hebt hervor, dass er nicht der Sylvinsäure die Formel $C_{44}H_{64}O_5$ beigclegt habe, sondern der Abietinsäure; dass er auch die Abietinsäure nicht für identisch mit der Pimarsäure erklärt, sondern wörtlich gesagt habe: „die Pimarsäure habe ich *noch nicht* in Händen gehabt, aber nach den vorliegenden Mittheilungen *scheint* sie ebenfalls nichts anderes als Abietinsäure zu sein.“ (Sitzungsber. d. K. Acad. Bd. 50.) Diese Vermnthung des Verf.'s beruht aber darauf, dass die von Laurent bei der Analyse seiner Pimarsäure gefundenen Zahlen übereinstimmen mit der Formel $C_{44}H_{64}O_5$ (Abietinsäure), aber nicht mit der Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Die von Dnvernoy aus Colophonium dargestellte Säure schmilzt bei 129°; den nämlichen Schmelzpunct hat des Verf.'s, ebenfalls aus Colophoninm gewonnene Abietinsäure. Endlich sind des Verf.'s Angaben über Abietinsäure bestätigt dnrch Analysen von Krant, die sich auf aus destillirtem Colophoninm nach des Verf.'s Vorschrift dargestellte Abietinsänre-Präparate beziehen nnd in Gmelin's Hdb. 7, 1997 u. 1999 mitgetheilt sind.

(Ann. Ch. Pharm. 149, 244.)

Rhinanthin. Vorläufige Notiz von H. Ludwig. — In dem Samen des Ackerhahnenkamms (Alectorolophus hirsutus, Reich.) hat der Verf. ein farbloses krystallisirbares Glycosid aufgefunden, welches die Ursache der auffälligen Violettfärbung solchen Brotes ist, das aus Mehl von Roggen gebacken ist, der mit jenem Samen verunreinigt war. Das Rhinanthin, wie der Verf. dieses Glycosid nennt, ist stickstofffrei, neutral, schmeckt bittersüss, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, wird nicht durch Bleiessig gefällt. In weingeistiger Lösung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure erhitzt, entsteht blaugrüne bis grünblaue Farbe. Die wässerige Lösung scheidet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure blaugrüne Flocken ab und enthält dann Zucker. Mit Salpetersäure färbt sich die Lösung rasch tief braun. (Arch. Pharm. [2] 136, 64.)

Chemische Untersuchung der Gase von den Petroleumquellen in Nordamerika. Von F. Fouqné. — Der Verf. hat die Gase analysirt, welche Foucou (Compt. rend. 67, 1041) an verschiedenen Localitäten in Nordamerika aufgefangen hat. Es waren Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n+2}. Die Zusammensetzung des Gases von Pioneer-Run näherte sich sehr der des Propylwasserstoffs C_3H_8, allein beim Behandeln mit Alkohol, in welchem die Kohlenwasserstoffe mit höherem Kohlenwasserstoffgehalt leichter löslich sind, änderte es seine Zusammensetzung. Der nicht absorbirte Theil war kohlenstoffärmer geworden, während der vom Alkohol absorbirte und durch Erwärmen daraus wieder ausgetriebene Theil nahezu die Zusammensetzung des Butylwasserstoffs hatte. Beim Behandeln des Gases mit viel Alkohol blieb nnr Sumpfgas unabsorbirt. — Die Gase von Fredonia nnd von Petrolia hatten nahezu die Zusammensetzung eines Gemenges von gleichen Theilen Sumpfgas nnd Aethylwasserstoff; die

Gase von Roger's Gulch und Burning Springs dagegen enthielten kein anderes brennbares Gas als Sumpfgas. Alle Gase enthalten übrigens Kohlensäure und Stickgas in kleiner Menge, sie sind aber frei von Acetylen, von Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n} und von freiem Wasserstoff.

(Compt. rend. 68, 1045.)

Zur Azotometrie. Von H. Schiff. — Verf. hat einen Apparat construirt, welcher bequemer als die früher gebräuchlichen benutzt werden kann, um bei volumetrischen Stickstoffbestimmungen dieses Gas aufzunehmen. Der Apparat erfordert nur wenige Cubikcentimeter Quecksilber, soll von dem unangenehmen Manipuliren mit der Kalilauge befreien und erlaubt die angewandte Kalilauge vollständig auszunutzen, sowie das Gas auf etwaige Beimischungen leicht zu prüfen. Die Vorrichtung besteht zunächst aus einer Bürette, welche oben durch einen Glashahn geschlossen ist. Sie trägt eine Theilung und fasst etwa 120 Cc. Das untere Ende der Bürette ist geschlossen und in einen mit Blei beschwerten Holzfuss eingelassen. An diesem unteren Ende ist ein seitlich etwas aufsteigendes Rohr angesetzt, das auf beiden Seiten offen ist. Durch dieses Rohr wird Quecksilber in den Apparat gegossen, bis dieses 1—2 Mm. über der Einmündungsstelle des Rohres in die Bürette steht. Zwischen dem Quecksilber und dem unteren Anfange der Theilung ist noch ein zweites seitliches Rohr angebracht und zwar auf der dem ersten Rohr gegenüberstehenden Seite. Dieses Rohr ist senkrecht zur Bürette angeschmolzen. Dieses zweite Rohr ist durch einen starken, im Innern paraffinirten Kautschuckschlauch mit dem unteren Ende eines Kolbens in Verbindung, welcher etwa 150—170 Cc. fasst, und an dessen aufgeblasenen Boden eine Glasröhre angeschmolzen ist. Der Kolben ruht auf einem Drahtringe, welcher an einer Blechhülse befestigt ist, die auf der Bürette selbst auf und abgeschoben und festgeschraubt werden kann. Der Kolben wird nun zunächst mit Kalilauge gefüllt, nachdem das äussere Ende des Rohrs, durch welches das Quecksilber eingegossen wurde, durch eine Gummihülse geschlossen ist. Oeffnet man nun den Glashahn, so kann man durch richtige Stellung des Kolbens leicht die ganze Bürette mit Kalilauge füllen. Dann wird der Glashahn geschlossen, die untere seitliche Oeffnung von ihrem Gummiverschluss befreit und durch dieses Rohr der Stickstoff eingeleitet. Direct in der Bürette kann der Stickstoff abgelesen werden, nachdem man das Niveau der Kalilauge im Kolben und in der Bürette gleich gestellt hat. Der Apparat erlaubt natürlich leicht eine Untersuchung des Gases und ist, wenn man durch Hebung des Kolbens die Bürette wieder mit Kalilauge gefüllt hat, zur Aufnahme des Stickstoffs von einer neuen Verbrennung hergerichtet. Die Lauge kann so lange benutzt werden, bis sich Bicarbonat abscheidet.[1])

(Z. analyt. Chem. 1868, 430.)

Zur Kenntniss der sogen. salpetrigsauren Kobaltoxyd-Kaliverbindungen und verwandter Producte. Von C. D. Braun. — Verf. untersuchte zunächst den gelben Niederschlag, welcher entsteht, wenn man Kobaltlösungen mit Kaliumnitrit und Essigsäure versetzt. Dieser von Fischer zuerst dargestellte Körper hat nach Stromeyer die Zusammensetzung $3KONO_3 + Co_2O_3.2NO_3 + 2HO$, nach Erdmann entstehen verschiedene Salze,

1) Wie man sich davon überzeugen soll, dass vor der Verbrennung der ganze Verbrennungsapparat mit Kohlensäure gefüllt ist, ohne die lästige Manipulation mit Kalilauge, giebt der Verf. nicht an. Er bemerkt, dass die Menge des erhaltenen Stickstoffs etwas zu gering sei, 0,3—0,4 Proc. Er glaubt diesen Verlust durch die Annahme von der Bildung von Oxydationsstufen des Stickstoffs erklären zu können; sollte nicht auch die Absorption des Stickstoffs durch die verhältnissmässig sehr grosse Flüssigkeitsmenge einen Verlust bedingen? Brb.

aus neutraler Lösung $3KO.3CoO.6NO_3 + HO$ und aus saurer Lösung $3KO.Co_2O_3.6NO_3 + 3HO$. Nur die aus essigsaurer Lösung dargestellte Verbindung hat der Verf. näher untersucht. Er stellte sie dar indem er eine aus reinem Kobaltmetall dargestellte Lösung von Chlorkobalt mit überschüssigem Kaliumnitrit und Essigsäure bis zur stark sauren Reaction versetzte und das Gemisch zwei Tage bei gelinder Wärme stehen liess. Der davon abgeschiedene Niederschlag wurde gehörig ausgewaschen und schliesslich bei 40—50° getrocknet. Die Analyse der Verbindung allein reicht nicht aus, man kann aus ihr nicht ersehen, ob das Kobalt alles als Oxyd oder als Oxydul oder vielleicht gar in der Oxydationsstufe CoO_2 in derselben enthalten ist. Braun untersuchte deshalb das Verhalten des gelben Niederschlags gegen verschiedene Reagentien. Kalilauge ändert in der Siedhitze die Farbe des Salzes in grüngelb. Natronlauge, Barytwasser, Kalkwasser zersetzen die Verbindung leicht unter Abscheidung von Kobaltoxydhydrat ($Co_2O_3.HO$). Gewöhnliches Natronphosphat giebt einen blaulichgrünen Niederschlag, im Filtrat davon ist salpetrige Säure. Natronpyrophosphat giebt eine klare bräunliche Lösung, die mit Cyankalium und Essigsäure die schön rosa Farbe des Nitrocyankobaltkaliums zeigt. Silbercarbonat, als Schlamm mit der Verbindung unter Wasserzusatz gekocht, scheidet Kobaltoxydhydrat ab; filtrirt man davon ab, so bilden sich beim Erkalten lange spiessige Krystalle (offenbar von Silbernitrit, Brb.). Cyankalium wirkt nicht zersetzend. Eisenvitriol bedingt beim Kochen Abscheidung von Eisenoxydhydrat und Entwicklung von salpetriger Säure. Fügt man zu einer concentrirten neutralen Lösung von Kaliumnitrit eine ebensolche von einem Kobaltoxydulsalze und erhitzt zum Kochen, so wird ein dunkelgelber Niederschlag abgeschieden unter Entwicklung von Stickoxyd. Diese Desoxydation der salpetrigen Säure kann nur durch das Kobaltoxydul bewirkt werden, in der Verbindung waren deshalb Kobaltoxyd und salpetrige Säure vorhanden. Etwas von dem ursprünglichen gelben Salze wurde nun durch Natronlauge zersetzt und in dem Filtrat salpetrige Säure mit Permanganatlösung titrirt. Für das vorher bestimmte Kali war eine bestimmte Menge salpetrige Säure nothwendig, der Rest musste an Kobaltoxyd gebunden sein. So kommt Verf. schliesslich zu der Formel: $3(Co_2O_3.3NO_3 + 4KO.4NO_3 + 2HO) + 2(Co_2O_3.HO.2NO_3 + KO.NO_3 + 3HO)$. Den von Erdmann aus neutraler Lösung erhaltenen Niederschlag hält Braun für ein Gemisch von verschiedenen Salzen. — Das von Erdmann beschriebene, der Kaliverbindung analoge Ammoniumsalz aber glaubt er zusammengesetzt: $3(Co_2O_3.3NO_3 + 4NH_4O.NO_3 + 3HO) + 2(Co_2O_3.3NO_3NH_4O.NO_3 + 2HO)$. Auch das von Stromeyer untersuchte Salz hält Verf. für nicht so einfach zusammengesetzt, wie jener angiebt. Auch für dessen Verbindung giebt Braun eine ziemlich complicirte Formel an. — Wir haben versucht die Hauptpuncte von Braun's Arbeit wiederzugeben, haben aber auf die zahlreichen analytischen Belege und theoretischen Betrachtungen nicht eingehen können. Diese lassen sich nicht kurz wiedergeben, in ihrer Ausdehnung aber würden sie den Raum unserer Zeitschrift überschreiten. Wir verweisen in Bezug auf sie auf das Original.

(Z. analyt. Chem. 1868. 313.)

Ueber das Verhalten der Manganoxydulsalze zu den Natronsalzen der Phosphorsäure bei Anwesenheit wirksamen Sauerstoffs. Von C. D. Braun. 1. In einer Lösung von Natriummetaphosphat erzeugt Manganchlorür einen weissen flockigen Niederschlag, der durch Schütteln mit Bleiperoxyd grauviolett wird und dann in Salzsäure mit rothvioletter Farbe sich löst. Eine ähnliche Verbindung scheint die zu sein, welche zurückbleibt, wenn man die Schmelze von Phosphorsäure und Manganoxyd mit Wasser behandelt. Das rosarothe Pulver, welches dann ungelöst bleibt, ist $Mn_2P_3O_9 + H_2O$, also jedenfalls kein Salz der c Phosphorsäure. 2. Natriumpyrophosphat verhält sich gegen Manganoxydulsalze ganz wie das Metaphosphat, nur ist die Lösung des grauvioletten Niederschlags in Salzsäure

schön blauviolett. Verf. hat schon früher diese Reaction zur Nachweisung des Mangans benutzt. Man stellt dieselbe am besten in der Art an, dass man zu der zu prüfenden Lösung eine concentrirte Lösung von Pyrophosphat fügt, Bleiperoxyd hineinbringt und nach Zusatz von Salzsäure tüchtig schüttelt. Die violette Farbe der Lösung zeigt dann häufig noch Mangan an, wenn man in der Lösung durch Bleiperoxyd und Salpetersäure kein Mangan nachweisen kann. Essigsäure und Ameisensäure beeinträchtigen die Reaction. — Bei dieser Gelegenheit suchte der Verf. die Frage zu entscheiden, ob die violette Färbung, welche Manganlösungen durch Bleiperoxyd und Salpetersäure erhalten, von Uebermangansäure oder Manganoxydsalz herrühre. Die violette Lösung ist im Stande Chromoxydkali in Chromat überzuführen. Da dieses Verhalten nur Uebermangansäure und nicht auch Manganoxydsalze zeigen, so muss bei obiger Reaction Uebermangansäure entstehen, wie es ja Hoppe-Seyler auf optischem Wege schon nachgewiesen hat. 3. Gewöhnliches Natriumphosphat giebt mit Manganoxydulsalzen auch eine weisse Fällung, die durch Bleiperoxyd violett gefärbt wird, in Salzsäure aber mit brauner Farbe sich löst. Die Lösung enthält Manganchlorid und scheidet nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag ab, der wahrscheinlich ein Manganoxydhydrat ist. Setzt man zu einer im Ueberschuss vorhandenen Lösung von Phosphorsalz Manganoxydullösung, so entsteht beim Kochen ein seidenglänzender krystallinischer Niederschlag. Fügt man vor dem Kochen etwas Bleiperoxyd zu, so resultirt beim Kochen unter Ammoniakentwicklung ein hell violettgrauer seidenglänzender Niederschlag. Der weisse Niederschlag hat die Formel $NH_4 . Mn_2PO_4 + H_2O$. Den violetten Niederschlag wird der Verf. später genauer beschreiben. (Z. analyt. Chem. 1868, 340.)

Ueber die Verschiedenheit der Löslichkeit eben erzeugter Kieselsäure in Salzsäure und in Königswasser. Von G. C. Wittstein. — Bei den Analysen von Gusseisen, Schmiedeeisen u. s. w. hatte der Verf. Gelegenheit zu beobachten, dass bei der Auflösung dieser Eisensorten in Salzsäure eine viel grössere Menge Kieselsäure ungelöst blieb, als bei der Behandlung desselben Eisens mit Königswasser. So wurden z. B. von Salzsäure nicht gelöst: 7,180; 5,020; 4,872 u. s. w. Proc. Kieselsäure und in derselben Eisensorte liess Königswasser ungelöst 3,200; 4,480; 2,242 u. s. w. Proc. In der salzsauren Auflösung war immer nur etwa $^1/_{30}$ der nicht gelösten Kieselsäure enthalten, fast die ganze Kieselsäuremenge blieb also in Salzsäure ungelöst zurück. (Z. analyt. Chem. 1868, 433.)

Ueber die quantitative Bestimmung von Brom und Jod neben Chlor. Von O. Huschke. — Vor einiger Zeit hat Siewert nachzuweisen gesucht, dass die Methode von Field, welche darauf beruht, dass Chlorsilber durch Bromkalium in Bromsilber und dass Chlor und Bromsilber durch Jodkalium in Jodsilber übergeführt werden, nicht richtig sei, er hat das entgegengesetzte Verhalten dieser Salze beobachtet. Huschke hat nun diesen Gegenstand aufs neue untersucht und bestätigt Field's Angaben vollständig. Um die drei Halogene neben einander in einer Lösung zu bestimmen, theilt man diese Lösung in drei gleiche Theile, fällt alle drei mit Silbernitrat aus und wägt die eine Fällung direct, die zweite, nachdem sie mit $^1/_6$ weniger als der erste Niederschlag gewogen hat, Bromkalium 1 Stunde warm digerirt wurde und die dritte, nachdem sie ebenso mit Jodkalium behandelt wurde. (Z. analyt. Chem. 1868, 434.)

Ausfällung von Kupfer, das metallisch gewogen werden soll. Von Clem. Ullgren. — Um das Kupfer vollständig in cohärenter, leicht auszuwaschender Form zu fällen, wendet Verf. einen galvanischen Strom an. Eine Glasröhre ist an ihrer unteren Oeffnung mit einem Stück Ochsenblase überbunden, trägt aber oben in einem Kork einen Zinkcylinder, welcher mit

einem Zinkblech in Verbindung steht, welches seinerseits mit einem Platinblech verbunden ist. Die Kupferlösung, welche das Metall als Sulfat enthalten muss und die auf 30 Cc. mit 1 Cc. concentrirter Schwefelsäure angesäuert ist, giesst man in eine Platinschale, stellt diese auf das oben erwähnte Platinblech und lässt die untere Oeffnung der Glasröhre gerade in die Kupferlösung eintauchen, nachdem der innere Raum der Glasröhre mit einer Lösung von Kochsalz angefüllt ist. Wenn man darauf achtet, dass keine zu starke Wasserstoffentwicklung eintritt, so ist in 3—4 Stunden das Kupfer vollständig als haftender Ueberzug in der Platinschale abgeschieden, kann leicht gewaschen und nachher gewogen werden. Tritt eine reichliche Gasentwicklung am Zinkcylinder auf, so wird das Kupfer pulverig und von dunkler Farbe abgeschieden. Man kann das leicht verhüten, wenn man das Zink nicht gleich zu tief in die Kochsalzlösung tauchen lässt. — Arsen wird aus der Kupferlösung zum Theil mit gefällt und ertheilt ihm eine Broncefarbe, wenn es in geringer Menge vorhanden ist, ist die Menge grösser, so wird das Kupfer schwarz; zum Theil geht Arsen als Arsenwasserstoff fort. — Zink, Cobalt, Nickel, Eisen, Mangan werden nicht mit gefällt. Soll in der Kupferlösung auch Zink bestimmt werden, so nimmt er statt des Zinkcylinders ein Kadmium- oder Aluminiumblech. — Noch $^1/_{100}$ Milligrm. Kupfer kann man nach dieser Methode abscheiden. (Z. analyt. Chem. 1868, 442.)

Ueber die Bestimmung des Ammoniaks und der Salpetersäure in verdünnten Lösungen. Von J. Nessler. — Man hat versucht die Färbung, die durch alkalische Jodkalium-Jodquecksilberlösung in verdünnter Ammoniaklösung entsteht, zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks zu benutzen (vgl. d. Z N. F. 4, 348), Verf. macht auf zwei Puncte aufmerksam, die man dabei berücksichtigen muss. 1. Sind zwei Flüssigkeiten von demselben Ammoniakgehalt nur um einige Grade in ihrer Temperatur verschieden, so tritt eine sehr verschiedene Färbung durch jenes Reagens ein. Es muss also die Flüssigkeit, welche zum Vergleich dient, dieselbe Temperatur haben, wie die zu prüfende Ammoniaklösung. 2. Enthält das Reagens nur wenig freies Kali, so zeigt sich nur eine Färbung, ist der Gehalt grösser, so tritt gleich eine Fällung ein, der Alkaligehalt der Lösung muss also berücksichtigt werden. — Hat man das Ammoniak durch obiges Reagens gefällt, so kann man den Niederschlag durch Aetznatron und Schwefelnatrium zersetzen, das frei werdende Ammoniak in Salzsäure auffangen und nachher als Platinsalmiak bestimmen. — Salpetersäure reducirt man zunächst zu Ammoniak und berechnet aus dessen Menge die Salpetersäure. Einige Salpetersäurebestimmungen, die so ausgeführt wurden, zeigen genügende Uebereinstimmung. (Z. analyt. Chem. 1868, 415.)

Eine neue Reaction auf Gold. Von C. D. Braun. — Löst man Schwefelgold in Schwefelammonium und stellt in die Lösung einen blanken Zinkstab, so wird letzterer vergoldet. Man muss hierbei ein möglichst helles Schwefelammonium anwenden und dem Zutritt der Luft vorbeugen, man nimmt deshalb die Reaction am besten in einem durch Glasstopfen verschliessbaren Probeglas vor. Ein Tropfen Goldlösung (1:24) in 20 Cc. Schwefelammonium aufgelöst, gab nach 48 Stunden einen deutlichen Goldflecken auf dem Zink, der besonders deutlich wurde, wenn man ihn durch Reiben mit Kork polirte (Z. analyt. Chem. 7, 339.)

Ueber das Aufschliessen der Silicate durch Fluorverbindungen. Von F. Mohr. — Verf. erinnert an die von Rammelsberg und Hermann gemachte Beobachtung, dass Silicate viel leichter durch Fluorverbindungen aufgeschlossen werden, wenn man sie nach dem Pulverisiren heftig glüht. In den krystallisirten Mineralien muss die Kieselsäure in der krystallinischen Modification vorkommen, wenigstens verlieren sie alle durch Glühen an spec. Gewicht. So verlor durch heftiges Glühen an seinem spec.

Gewicht Opal nichts; Epidat 0,1310; Labrador 0,1639; Adular 0,2100; Lepidolith 0,3080; Hornblende 0,3903; Bergkrystall 0,4510; Augit 0,4612; Axinit 0,4790; Granat 0,6800. Alle diese Mineralien werden im natürlichen Zustande nicht aufgeschlossen von Säuren, nach dem Glühen aber geschieht das mit der grössten Leichtigkeit. Gasförmige Flusssäure vermag die geglühten Mineralien sehr rasch aufzuschliessen, ohne dass ein in Säuren unlöslicher Rest bliebe, wie es so oft eintritt, wenn man ungeglühte Mineralien mit Flusssäure behandelt. (Z. analyt. Chem. 7, 291.)

Zur Trennung von Kalk und Magnesia. Von R. Fresenius. Schon früher hat Fresenius empfohlen den durch oxalsaures Ammonium gefällten Calciumniederschlag nach gehörigem Auswaschen in Salzsäure zu lösen und das Calcium dann zum zweiten Male durch Ammoniak unter Zusatz von oxalsaurem Ammonium zu fällen. Erst dieser zweite Niederschlag sollte kein Magnesium enthalten. In den Lehrbüchern blieb diese Beobachtung unbeachtet, ja Remelé hat in der Uebersetzung von Rivot's Werk direct behauptet, die Erfahrung habe das Ausreichen der einmaligen Fällung bewährt. Verf. hat nun Veranlassung genommen seine Beobachtungen zu wiederholen. Er bekam aus dem Wasser einer Mineralquelle bei einmaliger Fällung des Calciums 0,368994 Grm. $CaCO_3$ auf 1,029598 Grm. $MgCO_3$. Bei zweimaliger Fällung des Calciums dagegen 0,367033 Grm. $CaCO_3$ auf 1,033718 Grm. $MgCO_3$. Directe Versuche zeigten ihm, dass in dem Magnesiumniederschlage kein Calcium enthalten war. Durch einmalige Fällung war somit ein Zuviel an Calcium um + 0,001961 ($CaCO_3$) und zu wenig an Magnesium — 0,004120 ($MgCO_3$) gefunden (Z. analyt. Chem. 7, 310).

Ein neues Reagens auf Nickel. Von C. D. Braun. — Fügt man zu einer Lösung von Kaliumsulfocarbonat etwas Nickelsalzlösung, so färbt sie sich carmoisinroth-braun, in starker Verdünnung rosenroth. Der Verf. benutzt diese Erscheinung um Nickel nachzuweisen. 250 Cc. Kalilauge, welche 5 Proc Kaliumoxyd enthalten, werden zur Hälfte mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann die andere Hälfte zugefügt und nun zwei Tage lang mit 10 Cc. Schwefelkohlenstoff gelinde erwärmt. Die orangerothe Lösung wird von dem ungebundenen Schwefelkohlenstoff abgegossen. Aus der Lösung, in welcher man Nickel nachweisen will, wird das Kobalt zunächst durch Kaliumnitrit entfernt, das Filtrat mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Salmiak und etwas farblosem Schwefelammonium gefällt. Das Filtrat von diesem Niederschlage giebt beim starken Eindampfen einen Niederschlag von Schwefelnickel, wenn solches vorhanden ist. Dieser Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet, geglüht und mit Salpetersäure abgeraucht. Der Salzrückstand wird in Wasser gelöst und zu etwa 50 Cc. Wasser gefügt, die 1—2 Tropfen des obigen Reagens enthalten. Bei Anwesenheit von Nickel tritt nun die rosenrothe bis carmoisinrothe Färbung ein. — Durch directe Versuche überzeugte sich Braun, dass man noch 1/100 Mgrm. Nickel, welches in 1 Cc. gelöst ist, auf diese Weise erkennen kann. — Die in Kaliumsulfocarbonat gelöste Nickelverbindung giebt in verdünnter Lösung deutliche Absorptionsbänder im Spectralapparat, concentrirte Lösungen löschen das Licht vollständig aus. (Z. analyt. Chem. 1868, 345.)

Unterscheidungsmittel für Kobalt und Nickel. Von C. D. Braun. — Verdünnt man Kobaltlösung so stark, dass sie nicht mehr roth erscheint, schüttelt sie dann mit einigen Krystallen von pyrophosphorsaurem Natron, bis diese gelöst sind und fügt schliesslich unterchlorigsaures Natron zu, so bildet sich eine braune Lösung von phosphorsaurem Kobaltoxyd. Bei einiger Concentration ist die Lösung fast schwarz. Nickel giebt unter denselben Verhältnissen eine farblose Flüssigkeit. Man kann so Kobalt neben Nickel nachweisen, muss sich aber vor Erwärmen der Lösung hüten, weil sonst

beide Metalle als Oxydhydrate schwarz gefällt werden. Nach Liebig kann man dann in einer anderen Probe, welche Kobalt und Nickel in alkalischer, mit Cyankalium versetzter Lösung enthält, ebenfalls durch unterchlorigsaures Natron das Nickel erkennen an der schwarzen Färbung, welche dadurch allein die Nickellösung erhält. (Z. analyt. Chemie 1868, 348.)

Erkennung der Weinsäure neben anderen organischen Säuren. Von C. D. Braun. — Setzt man zu einer Lösung von Weinsäure eine Auflösung von Kobaltihexaminchlorid (letztere enthält passend 1 Th. Salz auf 12 Th. Wasser) Natron oder Kalilauge zu und kocht, so wird die zuerst gelbe Lösung grün und zuletzt blauviolett. Diese Farbenerscheinung kann man benutzen, um Weinsäure neben den übrigen gewöhnlicheren organischen Säuren nachzuweisen. Aepfelsäure, Ameisensäure, Benzoësäure, Bernsteinsäure, Citronsäure, Essigsäure und Oxalsäure geben, ebenso behandelt, eine Fällung von Kobaltoxydhydrat, die Säuren gehen einfach an das Kali. Um diese Reaction zur Nachweisung der Weinsäure zu benutzen, fällt man passend zunächst Weinsäure und etwa vorhandene Oxalsäure durch Chlorcalcium und Ammoniak, kocht den Niederschlag, nach dem Auswaschen mit einer concentrirten Lösung von Soda, filtrirt, verjagt die Kohlensäure aus dem Filtrat durch Salzsäure, fügt Natronlauge zu und kocht schliesslich nach Zusatz der Reagenslösung. Eine blauviolette Färbung zeigt dann Weinsäure an. — Gerbsäure und Traubensäure geben auch eine kobalthaltige Lösung, zugleich aber einen rehfarbigen Niederschlag.

(Z. analyt. Chem. 1868, 349.)

Ueber einige Eigenschaften des chemisch reinen Silbers. Von A. Christomanos. — Durch Destillation kann man sich bekanntlich leicht Silber chemisch rein darstellen. Verf. construirte dazu einen Ofen aus ausgeglühtem Kalk. Dieser Ofen bestand aus zwei Platten von 16 Cm. Länge, 7 Cm. Breite und 3 Cm. Höhe. Die beiden Platten passten auf einander. In der unteren Tafel waren von dem einen Rande ausgehend zwei convergirende Rinnen angebracht, die sich in einer Vertiefung trafen und von dieser Vertiefung bis zum entgegengesetzten Rande der Platte führte eine einfache Rinne. In die Vertiefung brachte der Verf. das Silber, in die beiden convergirenden Rinnen zwei Daniell'sche Hähne, welche Knallgasflammen auf das Silber führten und die Destillationsproducte sammelten sich in der zuletzt erwähnten einfachen Rinne an. Fein vertheiltes Silber versprüht in diesem Ofen zu blauweissen Funken unter Bildung von Silberoxyd und Silberperoxyd. Stücke von 0,5 Grm. Gewicht verflüchtigen sich vollständig, grössere Stücke hinterlassen immer einen Rückstand, etwa 1,5 Grm. war das Maximum des destillirten Silbers. Das Silber lagert sich beim Verflüchtigen unmittelbar hinter dem Schmelzraum in der Rinne an und geht nur so weit, als die Rinne wenigstens rothglühend war. Das so gewonnene Silber ist sehr weiss und so weich, dass es von Silberlegirungen geritzt wird. Das spec. Gewicht des reinen Silbers ist 10,575. — In dünnen Lagen ist es mit blaugrüner Farbe durchsichtig, in dickeren Lagen scheint es gelb durch. Die dünneren Lagen lassen chemisch wirksames Licht durch, die dickeren nicht. Der Verf. bewies das in der Weise, dass er ein Probirrohr mit auf 110° erwärmtem Quecksilber füllte und dann in eine Lösung des reinen Silbers in Cyankalium eintauchte. Das Probirrohr überzog sich mit einer dünnen Silberschicht. Wenn er dasselbe nun im Dunkeln mit gleichen Volumen Wasserstoff und Chlor füllte, trat, sobald das Rohr dem Licht ausgesetzt wurde, Explosion ein, ein Zeichen, dass chemisch wirkendes Licht durch die Silberschicht eindringen konnte. Wenn die Silberschicht sehr stark war, trat die Explosion nicht ein. — Von einer Kupfer-Silberlegirung destillirt kupferhaltiges Silber ab, silberhaltiges Kupfer bleibt zurück, die

grösste Menge des Kupfers wird dabei oxydirt. — Aus einer Bleilegirung des Silbers geht alles Blei als Glätte in den Kalk, reines Silbes destillirt ab. (Z. analyt. Chem. 1868, 299.)

Fortgesetzte Untersuchungen über die Zusammensetzung des Aeschynits. Von R. Hermann. — Der Verf. giebt zunächst eine Zusammenstellung von Marignac's und seiner eigenen Analyse des Aeschynits und zeigt, dass in Betreff der basischen Bestandtheile des Minerals beide übereinstimmen, abgesehen von Abweichungen, die sich durch isomorphe Vertretung erklären lassen. Die Metallsäuren des Aeschynits hat sodann der Verf. näher untersucht. Er fand deren Menge = 47,35 Proc. Er schmolz die Säure mit Aetzkali, löste die Schmelze in Wasser, liess das saure titansaure Kali absitzen und goss die klare alkalische Lösung in überschüssige Salzsäure. Die dadurch gefällten Säuren wurden in Flusssäure gelöst, die Lösung mit Fluorkalium versetzt und zur Krystallisation eingedampft. Es gelang so zwei in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Salze zu bekommen. In diesen wurde Wasser, Metallsäuren, Kalium und Fluor bestimmt. Das gefundene Kalium verlangte eine bestimmte Menge Fluor, der Rest des letzeren musste mit den Metallen der Säuren verbunden gewesen sein. Daraus ergab sich, dass das Fluor des Kaliums zu dem der Metalle sich verhielt wie 1 : 2; unter der Voraussetzung, dass in den Salzen 1 At. Kalium auf 1 At. Säure-Metall vorhanden sei, berechnete der Verf. dann das Atomgewicht des Metallgemisches und kommt so zu den Formeln: $KFl + (Ti^{1/2} Nb^{1/10} Jl^{2/5}) Fl_2 + HO$ und $KFl + (Nb^{1/3} Jl^{2/3}) Fl_2 + HO$ für die beiden obigen Salze, indem er das Atomgewicht des Metallgemisches aus denen der Metalle zusammensetzte. Ausser der in dem einen Salz enthaltenen Menge Titan wurde auch bei der oben angegebenen Behandlung der Metallsäuren Titansäure abgeschieden und so ihre Gesammtmenge bestimmt. Durch das so festgestellte relative Verhältniss von Niobsäure, Titansäure und Ilmensäure kam der Verf. zu dem Schluss, dass die im Aeschynit enthaltenen 47,35 Proc. Metallsäure beständen aus 9,06 Niobsäure, 19,58 Ilmensäure und 18,71 Titansäure. — Bei der Analyse hat der Verf. Thonerde durch oxalsaures Ammoniak gefällt, dabei wurde Titansäure mit gefällt und zwar etwa 3 Proc. Berücksichtigt man diesen Fehler, so bestehen die Metallsäuren des Aeschynits aus 43,11 Titansäure und 56,89 andern Metallsäuren; Marignac fand im Mittel 42,75 : 57,25. Von der Anwesenheit der Ilmensäure im Aeschynit kann man sich leicht überzeugen, wenn man 4 Grm. von dem Säurehydrat des Minerals mit 240 Grm. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. vermischt und mit 10 Grm. Zinnfolie kocht, bis fast alles Zinn gelöst ist. Auf Zusatz von Wasser bekommt man eine blaue Flüssigkeit, die beim Filtriren braun abfliesst. Diese Reaction hat auch Marignac bestätigt. — Die Entstehung von Doppelfluoriden, welche der Formel $2KFl + R_2Fl_3 + 2HO$ entsprechen, die Marignac und auch der Verf. beobachtete, führt Hermann darauf zurück, dass beim Umkrystallisiren das Molecül RFl_2 sich in $R_2Fl_3 + RFl_3$ spaltet. Die letztere Verbindung bildet leicht lösliche Doppelsalze, welche in der Mutterlauge bleiben. Um die Verbindungen $KFl + RFl_2 + HO$ zu bekommen, muss man deshalb die titanfreien Salze mit den aus der Mutterlauge erhaltenen rasch krystallisiren lassen. — Aus den Doppelsalzen, welche R_2Fl_3 enthalten, werden Säuren von der Formel R_2O_3 abgeschieden. Diese besitzen ein höheres spec. Gewicht als die Säuren RO_2. Hermann bestimmte das spec. Gew. der letzeren und gab deshalb das spec. Gew. der Säuren des Aeschynits an als 3,95—4,20. Marignac schied die Säure aus den Fluorüren ab und bekam so das spec. Gew. 4,526. Hermann glaubt, dass Marignac hier ein Gemisch von gleichen Theilen ilmeniger und niobiger Säure unter Händen hatte. — Das Verhältniss vom Sauerstoff der Basen zu dem der Säuren im Aeschynit ist nach Hermann 1 : 2, die Formel des Aeschynits also $RO.RO_2$. Marignac nimmt dagegen die complicirtere Formel $5ROTiO_2 + 2R_2ONb_2O_5$ an. (J. pr. Chem. 105. 321.)

Harnstoff und aromatische Amidosäuren. Von P. Griess. — Wird in geschmolzenen Harnstoff Amidobenzoësäure eingetragen, die Mischung hernach noch einige Minuten im gelinden Schmelzen erhalten, die Schmelze darauf in ziemlich viel heissem Wasser gelöst und dann mit Salzsäure übersättigt, so bildet sich beim Erkalten ein Niederschlag einer in kleinen weissen Nadeln krystallisirenden Säure. Alle Eigenschaften der letzteren führen zu der Annahme, dass dieselbe identisch ist mit der Säure $C_8H_8N_2O_3$, welche der Verf. schon vor längerer Zeit durch Einwirkung von HCl auf die basische Verbindung $C_{20}H_{30}N_4O_9$ — aus Cyan und Amidobenzoësäure entstanden — erhalten hat. Die neue Bildungsweise erfolgt nach der Gleichung:

$$C_7H_7NO_2 + COH_4N_2 = C_8H_8N_2O_3 + NH_3.$$

Lässt man in der angegebenen Weise Harnstoff auf Diamidobenzoësäure einwirken, so geschieht die Umsetzung in folgender Art:

$$C_7H_8N_2O_2 + 2COH_4N_2 = C_9H_{10}N_4O_4 + 2NH_3.$$

Die Säure $C_9H_{10}N_4O_4$ ist selbst in heissem Wasser und Alkohol unlöslich. Sie bildet weisse, körnige Krystalle. Ihr in Warzen krystallisirendes Baryumsalz ist in heissem Wasser leicht löslich, aber schwer in kaltem Wasser. Bei 130° getrocknet ist es: $C_9H_8BaN_4O_4$. In ganz entsprechender Art erhält man aus Amidosalicylsäure eine in heissem Wasser schwer lösliche, in Blättchen krystallisirende Säure. Die aus Amidohippursäure entstehende Säure ist in heissem Wasser leicht löslich und bildet rhombische Tafeln. Aus Amidodinitrophenylsäure erhält man wiederum eine schwerlösliche Säure, die, je nachdem man sie aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, entweder in feinen Nadeln oder in bündelförmig vereinigten messinggelben Blättchen erhalten wird. (Deut. chem. G. Berlin. 1869, 47.)

Aethylennatriumverbindungen. Von A. Wanklyn. — Der Verf. hat durch Erhitzen der Krystalle, die bei der Einwirkung von Natrium auf Alkohol entstehen, eine in der Hitze sehr beständige Verbindung $NaC_2H_4.OH$ von sehr niederem spec. Gewicht erhalten, die mit Essigäther die Verbindung $NaC_2H_4.OC_2H_3O$ giebt (und entsprechend $[NaC_5H_{10}.OC_5H_9O]$). Mit Wasser geben die Verbindungen Alkohol und gewöhnliche Natronsalze.

(Deut. chem. G. Berlin. 1869, 64.)

Die Ursachen der Erstarrung übersättigter Salzlösungen. Von H. Baumhauer. — Der Verf. suchte die Frage zu entscheiden, ob übersättigte Salzlösungen nur durch Berührung mit Krystallen der gelösten Verbindung oder durch beliebige Berührung erstarren. Er arbeitete zunächst mit essigsaurem Natrium und fand, dass eine übersättigte Lösung dieses Salzes nur durch wasserhaltige Krystalle derselben Verbindung zum Erstarren zu bringen sei. Eine solche Lösung hielt sich an der Luft in einem Becherkolben über einen Monat flüssig. Uebersättigte Lösungen von unterschwefligsaurem Natrium konnten durch das Zerspringen einer Glasthräne in derselben nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Bei übersättigten Lösungen dieses Salzes beobachtete der Verf. öfters ein Erstarren zu einer eisartigen Masse, die durch Berührung mit einem Krystall derselben Verbindung plötzlich undurchsichtig weiss wurde. Glaubersalz scheidet sich aus übersättigten Lösungen ab in Form kleiner Krystalle, welche wahrscheinlich die Zusammensetzung $NaOSO_3 + 7\,aq$ besitzen. Eine klare übersättigte Lösung von Glaubersalz wurde weder durch einen reinen Glasstab, noch durch den durch eine galvanische Batterie in ihr erzeugten Gasstrom zum Erstarren gebracht; dieses trat aber sogleich ein, wenn ein auch verwitterter Krystall von Glaubersalz in die Lösung gebracht wurde. — Der Verf. versuchte nach diesen Beobachtungen übersättigte Lösungen zum Krystallisiren zu bringen, indem er Staub auf dieselben warf. Es gelang

ihm in solchem Staube immer die Salze nachzuweisen, welche durch denselben aus übersättigter Lösung abgeschieden wurden, ja wenn er diese Salze durch sorgfältiges Auswaschen entfernt hatte, war der Staub nicht mehr im Stande das Erstarren der Lösungen zu bewirken. Da er schliesslich beobachtete, dass eine übersättigte Lösung von Bittersalz durch einen Zinkvitriolkrystall zur Krystallisation gebracht wurde, so glaubt er zu dem Ausspruche berechtigt zu sein, dass, abgesehen von der Einwirkung der Abkühlung, übersättigte Lösungen nur zum Erstarren gebracht werden können durch Berührung mit einem Krystalle der in der Lösung enthaltenen oder einer isomorphen Verbindung. (J. pr. Chem. 104, 449.)

Zur Analyse der Superphosphate. Von R. Fresenius. — Je nach der Methode, die man bei dem Auslaugen der Superphosphate mit Wasser anwendet, findet man in solchen Präparaten verschiedene Mengen löslicher Phosphorsäure. Verf. stellte mit einem guten Bakerguanosuperphosphat Versuche an, um den Einfluss der Auslaugungsmethode auf die Menge der Phosphorsäure zu bestimmen. Er nahm immer 10 Grm. der trockenen Verbindung und laugte sie aus 1. indem er sie auf dem Filter nach und nach mit Wasser auswusch, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirte, die abgelaufene Flüssigkeit auf 1000 Cc. verdünnte und dann in 100 Cc. dieser Lösung die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammonium u. s. w. bestimmte; 2. das Superphosphat wurde trocken zerrieben und durch ein Sieb getrieben, dessen Oeffnungen 1 Mm. weit waren, von dem feinen Pulver wurden dann 10 Grm. behandelt, wie bei 1. angegeben; 3. das wie in 2. zerriebene Superphosphat wurde in einer ½ Literflasche nach und nach unter Umschütteln mit 250 Cc. Wasser vermischt, über Nacht stehen gelassen, dann die Flüssigkeit zu 500 Cc. ergänzt, länger geschüttelt und filtrirt. 50 Cc. von dem Filtrat wurden zur Phosphorsäurebestimmung verwandt. Der nicht gelöste Rückstand nahm einen Raum von 2.4 Cc. ein; 4,10 Grm. von dem Superphosphat wurden mit Wasser so zerrieben, dass vollständige Zertheilung der Klümpchen eintrat, aber harte Stückchen nicht zu Pulver zerkleinert wurden. Man liess dann absitzen, goss die klare Lösung durch ein Filter ab, verdünnte das Filtrat auf 1000 Cc. und bestimmte wieder in 100 Cc. die Phosphorsäure; 5. endlich wurden 10 Grm. Superphosphat in einer Reibschale mit Wasser zu einem zarten Brei abgerieben und dann wie in 4. behandelt. Durch die Phosphorsäurebestimmung in den verschiedenen Lösungen fand nun der Verf. folgende Mengen von Phosphorsäure:

Nach 1. 20,08; nach 2. 20,22; nach 3. 19,87; nach 4. 20,13; nach 5. 20,56.

Die Bestimmungen nach den Auslaugungen 1 und 4 sind geschützt gegen den Vorwurf, durch die feine Zertheilung des Superphosphats sei die Menge der löslichen Phosphorsäure vermehrt, diese hält der Verf. daher für die maassgebenden und nimmt an ihnen das Mittel 20,10 als Ausgangspunct für den Vergleich. Unter diesen Voraussetzungen ist nach 2 ein Fehler von + 0,12; nach 3 von — 0,23; nach 5 von + 0,46. Namentlich dieser letzte Fehler liegt ausserhalb der Fehlergränze, es ist offenbar, dass durch die feine Vertheilung vor dem Auslaugen die Menge der löslichen Phosphorsäure vermehrt wird. — Die geringere Menge der Phosphorsäure, die nach der Methode 3 gefunden wurde, glaubt der Verf. erklären zu können durch eine Anziehungskraft, welche der unlösliche Rückstand auf die gelöste Phosphorsäure ausübt. Man umgeht den Fehler, wenn man den Raum vernachlässigt, den der nicht gelöste Rückstand einnimmt. Thut man das, so findet man 19,95 Proc. lösliche Phosphorsäure, der Fehler beträgt dann nur 0,15 Proc. — Noch in zwei anderen Proben von Superphosphat fand der Verf. seine Beobachtungen bestätigt. Nach der Methode 4 fand er in diesen Proben 20,56 und 19,44 Proc., nach der Methode 5 aber 21,14 und 19,73. Demnach ist es nicht statthaft bei der Bestimmung der Phosphorsäure im Superphosphat das Material vor dem Auslaugen ganz fein zu pul-

vern, Verf. hält vielmehr die Methode 4 für die beste und diese hat er auch in seinem Lehrbuche der analytischen Chemie empfohlen.

(Z. analyt. Chem. 1868, 304.)

Einwirkung von Ammoniak auf den Phosphor. Von Blondlot. — Es ist bekannt, dass alle Alkalien in Lösung den Phosphor selbst in der Kälte unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Bildung von Phosphorsäure angreifen und dass, wenn das Alkali im Ueberschuss ist, der freie Phosphor ganz verschwindet. In verschlossenen Gefässen indess ist das Verhalten ein anderes. Die Zersetzung des Wassers hört nach einiger Zeit auf und der zurückbleibende Phosphor ändert dann kaum noch sein Aussehen. Ist das Alkali Natron oder Kali, so bedeckt er sich mit einer gelben, amorphen Substanz, auf welche der Verf. später zurückkommen will; ist das Alkali aber Ammoniak, so wird er nach und nach intensiv schwarz. Diese Umwandlung, welche durch den Einfluss des Lichtes beschleunigt wird, erfordert mehrere Monate, um vollständig zu werden. Der Phosphor ist dann hart und spröde geworden, so dass er sich unter Wasser leicht pulverisiren lässt. Wenn die Berührung mit dem Ammoniak nicht lange genug gedauert hat, so kann er noch etwas unveränderten Phosphor zurück halten und sich an der Luft entzünden. Wird er aber mit Schwefelkohlenstoff oder verdünnter Kalilauge gereinigt, so kann er ohne Gefahr an der Luft oder im Trockenschrank getrocknet werden. Gesiebt bildet er dann ein feines Pulver, welches sich unter Wasser aufbewahren lässt, an der Luft aber Spuren von Ammoniak abgiebt und langsam gelb wird. In diesem neuen Zustande besitzt er die meisten Eigenschaften des amorphen Phosphors, unterscheidet sich von diesen jedoch nicht nur durch die Farbe, sondern auch durch den Geruch, der an Schwefelwasserstoff erinnert und durch die Eigenschaft, mit Ammoniak in Berührung wieder schwarz zu werden. Beim Erhitzen auf ungefähr 200° wird das gelbe Pulver unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff roth und auch beim Erhitzen in einem trockenen Kohlensäurestrom entwickelt es Phosphorwasserstoff, färbt sich dabei jedoch nur orangegelb. Es scheint dem Verf unzweifelhaft, dass dieses Pulver einen festen Phosphorwasserstoff enthält, jedoch glaubt er, dass darin ausserdem eine gewisse Menge von amorphem Phosphor im Hydratzustand enthalten sei. (Compt. rend. 67, 1250).

Ueber eine Quecksilberverbindung des Acetylens. Von H. Bassett. — Beim Durchleiten eines Leuchtgasstromes durch eine Lösung von Jodquecksilber in Jodkalium und Kalilauge, erhielt der Verf. eine ansehnliche Menge eines gelben Niederschlags, der nach dem Trocknen beim Erhitzen schwach explodirte, ein Sublimat von Quecksilber und Jodquecksilber gab und einen kohligen Rückstand hinterliess. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entwickelte er ein brennbares Gas, welches nach Acetylen roch und mit ammoniakalischem Kupferchlorür den bekannten rothen Niederschlag gab. Als die Gase von einem unten brennenden Bunsen'schen Brenner durch die Jodquecksilberlösung geleitet wurden, entstand ein hellgelber, etwas explosiverer Niederschlag, der 70,24Proc.Hg und 23,5Proc.J enthielt, wonach die Formel $C_2HHgJ + HgO$ wahrscheinlich ist.

(Chem. News 1869, 28).

Ueber das Verhalten des amalgamirten Zinks gegen Säuren. Von J. Ch. d'Almeida. — Die Versuche des Verfassers zeigen, dass der Widerstand des amalgamirten Zinks gegen Säuren nicht, wie man meisteus annimmt, daher rührt, dass das Quecksilber die Oberfläche gleichförmig macht, sondern, wie Daniel schon beobachtet hat, dass der Wasserstoff an der Oberfläche adhärirt und fast die ganze Oberfläche überzieht. Das Kupfer und alle anderen amalgamirten Metalle zeigen dieselbe Eigenschaft und diese tritt besonders deutlich beim gereinigten Quecksilber auf. Verbin-

det man die Pole einer Quecksilber-Zinksäule, so bedeckt sich die anfänglich stark glänzende Quecksilberoberfläche mit einem Hauch und die Blasen bleiben mit fast absoluter Unbeweglichkeit am Quecksilber hängen.
(Compt. rend. 68, 442).

Notiz über die Bestimmung des Eisens im Gusseisen. Von Ch. Mène. — Wenn man Gusseisen in Säuren (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Königswasser) löst, so bilden sich immer gasförmige Kohlenwasserstoffe und die Kohle, welche sich in schwarzen Blättchen abscheidet, ist gemengt mit gelblichen, glimmerartigen Theilchen, die nach des Verf's. Analysen Graphitsäure sind Ausserdem bilden sich Kohlenhydrate (d'hydrates de carbone), die gelöst werden, in solcher Menge, dass es ganz unmöglich ist, das Eisen mit übermangansaurem Kali zu bestimmen, denn dieses Salz wird in anormalen und unbegrenzten (infinies) Mengen zersetzt.
(Compt. rend. 68, 449).

Ueber das Rotationsvermögen der Benzil-Krystalle. Von Des-Cloizeaux. — Die Form der Benzilkrystalle ist, wie Laurent schon angegeben hat, die eines hexagonalen Prisma's. Die genaueste Untersuchung der Krystalle zeigte keine Spur von hemiedrischen Formen. Das Rotationsvermögen dieser Krystalle ist etwas grösser als das des Quarzes. Als Mittel aus einer grossen Anzahl von Beobachtungen, die mit 3 zur Hauptachse normalen Platten von der Dicke 2,416 Mm., 2,830 Mm. und 4,085 Mm., fand der Verf. mit Hülfe des gelben Natriumlichtes, dass 1 Millimeter Benzil 1,15 Mm. Quarz entspricht. Alle Krystalle, mit welchen die Versuche ausgeführt wurden, waren rechtsdrehend und es bleibt zu entscheiden, ob auch linksdrehende existiren. Die doppelte Brechung der Benzilkrystalle ist sehr stark und positiv. Die Indices sind bei 14° für die Linie D

$$\omega = 1{,}6588 \text{ und } \varepsilon = 1{,}6784.$$

Ihre Ausdehnung ist gleichfalls sehr beträchtlich. Fizean hat gefunden, dass sie ungefähr $9^1/_2$ mal grösser als die des Platins in der Richtung der Achse und ungefähr 5 mal so gross normal zur Achse ist. Umgekehrt wie beim Quarz wird demnach das ursprüngliche Rhomboeder von 80° 14' noch spitzer bei Erhöhung der Temperatur. (Compt. rend. 68, 308).

Ueber die Anwendung des wolframsauren Baryts in der Malerei. Von Sacc. — Der Verf. hat gefunden, dass bei Aquarell- und Oelmalerei sowie bei der Chromolithographie der wolframsaure Baryt mit ausgezeichnetem Erfolge anstatt des Bleiweisses als weisse Deckfarbe benutzt werden kann. (Compt. rend. 68, 310).

Ueber die Oxydation der Kohlenwasserstoffe. Von Berthelot. — Mehrere Kohlenwasserstoffe können ohne Abgabe von Kohlenstoff in Aldehyde oder verwandte Körper übergeführt werden. Die Oxydation findet statt bei der ersten Einwirkung von krystallisirter Chromsäure gelöst in wenig Wasser. Reines Aethylengas wird von diesem Reagenz bei 120° langsam unter Bildung von Aldehyd angegriffen. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° oder bei tagelanger Berührung in der Kälte findet keine bemerkbare Einwirkung statt. Reines Propylen wird viel leichter und fast schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt. Schon nach einigen Stunden bildet sich eine beträchtliche Menge Aceton. Das Amylen wird schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig angegriffen unter Bildung complicirter Producte, die sich unzweifelhaft von einem Aceton $C_5H_{10}O$ ableiten. Das Acetylen wird in der Kälte unter Wärmeentwicklung zu Ameisensäure und Kohlensäure oxydirt. Das krystallisirte Camphen kann durch reine Chromsäure leicht zu Campher oxydirt werden, noch leichter sogar durch Platinschwarz. (Compt. rend. 68, 334).

Ueber den Gehalt gewisser Naturproducte an salpetriger Säure. Von Chabrier. — In den Auszügen von salpeterhaltigen Erden, die auf 35° am Areometer concentrirt waren, fand der Verf. durch Titriren mit unterschwefligsauren Natron 1,216—1,265 und 1,805 Grm. salpetriger Säure im Liter, wonach die Erde selbst ungefähr 0,09—0,1 Gew. im Kilogramm enthält. Bei directen Bestimmungen in abgewogenen Mengen solcher Erden wurden jedoch nur 0,017 und 0,0684 Grm. salpetriger Säure im Kilo gefunden. In den Mutterlaugen von der Salpeterfabrikation fand der Verf. 0,06 und 0,076 Grm. salpetrige Säure im Liter. Diese auffallend geringe Quantität in den Mutterlaugen rührt augenscheinlich daher, dass sich ein grosser Theil der Nitrite während des fortgesetzten Siedens in Nitrate verwandelt hat. Im Regenwasser fand der Verf. einmal 0,001425 Grm. salpetriger Säure im Liter, ein anderes Mal 0,00171 Grm.

(Compt. rend. 68, 540).

Notiz über das spec. Gewicht und den Siedepunct des Chromoxychlorids. Von T. E. Thorpe. — Im Laufe einer Untersuchung, deren Resultate nächstens publicirt werden sollen, brauchte der Verf. eine grössere Menge von Chromoxychlorid. Er benutzte diese Gelegenheit, um spec. Gewicht und Siedepunct desselben von Neuem zu bestimmen. Das auf gewöhnliche Weise bereitete Oxychlorid wurde, um es von absorbirtem Chlor zu befreien, 5 mal in einem trocknen Kohlensäurestrom destillirt. Es begann unter einem Druck von 733 Millim. bei 114° zu sieden, das Thermometer, dessen Quecksilbersäule ganz vom Dampf umgeben war, stieg dann rasch auf 116° und blieb constant bei 116,°8, bei welcher Temperatur $^5/_6$ der ganzen Menge überdestillirte. Walter fand den Siedepunct unter 760 Millim. bei 118°, womit die Beobachtung des Verf's., wenn sie auf einen gleichen Druck corrigirt wird, vollständig übereinstimmt. Das spec. Gewicht wurde bei 25° = 1,920 gefunden, nach Walter ist es bei 21° = 1,71. Der Verf macht darauf aufmerksam, dass das Molecularvolumen des Oxychlorids vollständig mit dem des analog constituirten Sulfurylchlorids übereinstimmt.

	Mol. Gew.	Spec. Gew.	Mol. Vol.
SO_2Cl_2	135,0	1,66	81,8
CrO_2Cl_2	155,5	1,92	81,2

(Chem. Soc. J. 6, 514. Dec. 1868).

Untersuchungen über Legirungen. Von A. Riche. — Der Verf. hat Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften der Legirungen von Zinn und Kupfer in sehr verschiedenen Verhältnissen von Sn_5Cu bis $SnCu_{15}$ (Kanonenbronze) ausgeführt. In Betreff der Dichtigkeit zeigte es sich, dass die Contraction von den zinnreichsten Legirungen bis zu der Legirung $SnCu_2$ ziemlich regelmässig zunimmt, dass von da an sie sehr rasch zunimmt um bei $SnCu_3$ ihr Maximum zu erreichen. Dann nimmt die Dichtigkeit ab bis zu der Legirung $SnCu_5$, von wo an sie wieder ziemlich regelmässig steigt, jedoch nur so, dass die Dichtigkeit der kupferreichsten Legirungen noch geringer als die der Legirung $SnCu_3$ bleibt. Diese Legirung unterscheidet sich in ihren Eigenschaften auch von allen anderen, sie ist so spröde, dass sie sich im Mörser zerreiben lässt und bildet bläuliche krystallinische Körner, die weder dem Zinn noch dem Kupfer ähneln. — Der Erstarrungspunct der Legirungen $SnCu_3$ und $SnCu_4$ liegt zwischen dem Schmelzpunct des Antimons und dem Siedepunct des Cadmiums.

(Compt. rend. 67, 1138).

Ueber das Murrayin, ein neues Glycosid. Von Prof. Blas. — Das vom Verf. untersuchte Glycosid ist von de Vry in Ostindien aus Murraya exotica L. dargestellt. Es kommt in den verschiedensten Theilen dieser Pflanze, hauptsächlich und in grösserer Menge aber in den Petalen vor. Diese wer-

den wiederholt mit siedendem Wasser behandelt und die Auszüge zum Extract verdunstet. Aus dem Extract werden durch Behandeln mit kaltem Wasser fremde Körper, Farbstoffe, Extractivstoffe entfernt und aus dem ungelösten Rückstand das Murrayin und ein Spaltungsproduct desselben das Murrayetin mit absolutem Alkohol ausgezogen. Letzteres entfernt man durch eine alkoholische Bleizuckerlösung, filtrirt, leitet durch das Filtrat Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat vom Schwefelblei zur Trockne. Der Rückstand wird in möglichst wenig siedendem absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfernt und krystallisiren gelassen. — In reinem Zustande ist das Murrayin ein weisses, leichtes, aus kleinen Nadeln bestehendes Pulver geruchlos und von schwach bitterem Geschmack, wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Aether, leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Diese Lösungen reagiren neutral und hinterlassen beim Verdunsten das Murrayin als amorphe Gallerte. Es krystallisirt nur aus absolutem Alkohol. Es schmilzt bei 170°, verliert bei 115° 2,7 Proc. H_2O. Es löst sich leicht in freien und kohlensauren Alkalien; diese Lösungen färben sich in concentrirtem Zustande rasch gelb, beim Erhitzen rothbraun, werden durch Säuren wieder entfärbt ohne einen Niederschlag zu geben. Bemerkenswerth ist die Fluorescenz der alkalischen Lösungen, die im durchfallenden Licht gelb, im auffallenden grünlich blau sind. Die wässerige Lösung besitzt diese Eigenschaft nicht, aber die geringste Menge von Murrayetin ertheilt ihr dieselbe. Die wässrige Lösung wird durch Eisen-, Kupfer-, Quecksilber- und Bleisalze nicht gefällt, nur basisch essigsaures Blei erzeugt eine Fällung nach mehreren Stunden. Das Murrayin reducirt bei gelindem Erwärmen eine ammoniakalische Silberlösung und bei 100° die Fehling'sche Lösung. Conc. Salpetersäure löst es mit intensiv gelber Farbe. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure spaltet es sich in Murrayetin und Traubenzucker. Die Analyse ergab für das krystallisirte, lufttrockene Murrayin die Formel $C_{36}H_{44}O_{20}+H_2O$. Die Spaltung des Murrayins lässt sich am leichtesten mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Murrayin, 1 Thl. con. H_2SO_4 und 25 Th. H_2O) bewirken. Man erhitzt in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade oder in einem Kolben und leitet Kohlensäure hindurch. Nach 5—6 Stunden ist die Zersetzung vollständig und beim Erkalten krystallisirt das Murrayetin in Nadeln heraus, die abfiltrirt, mit Thierkohle entfärbt und umkrystallisirt werden. Das Murrayetin krystallisirt in Nadeln, die eine weisse, leichte seidenartige Masse bilden, es kann auch in rhombischen Prismen krystallisiren. Es ist geruch- und geschmacklos, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, leicht in Alkohol, weniger in Aether. Die concentrirten Lösungen reagiren schwach sauer und alle Lösungen fluoresciren stark. Kaustische und kohlensaure Alkalien lösen es mit gelblicher Farbe und erhöhen die Fluorescenz. Beim Erwärmen färben sich diese Lösungen stärker gelb und verlieren die Eigenschaft zu fluoresciren, die sie auch durch Neutralisiren nicht wieder erlangen. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eine schöne blaugrüne Farbe; essigsaures Blei eine gelbe Farbe und kurze Zeit nachher einen gelben Niederschlag, der beim Auswaschen mit Wasser zersetzt wird. Zwischen Uhrgläsern im Luftbade erhitzt, schmilzt es bei 110° und sublimirt theilweise in glänzenden Krystallen. Es verliert bei gewöhnlicher Temperatur neben Schwefelsäure 3,6 Proc. H_2O und ist dann wasserfrei. Die Analyse ergab die Formel $C_{24}H_{24}O_{10}+H_2O$. — Die Spaltung des Murrayins erfolgt nach der Gleichung

$$C_{36}H_{44}O_{20} + 2H_2O = C_{24}H_{24}O_{10} + 2C_6H_{12}O_6$$

und damit stimmte auch die gefundene Menge von Zucker überein, der die Eigenschaften des Traubenzuckers besitzt.

Versuche bei einem Hunde zeigten, dass das Murrayin keine nachtheilige Wirkungen auf den Organismus ausübt und grossentheils unverändert im Harn wieder zum Vorschein kommt. Zucker war im Harn nicht enthalten. (Acad. roy. de Belg 10. Oct. 1868, l'Instit. 1869,62).

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Wein- und Traubensäure unter Erhitzung. Von A. Genther und H. Riemann. — Zerriebene käufliche *Weinsäure* wurde nach und nach in zugeschmolzenen Röhren mit Salzsäure auf 180° erhitzt. Die Säure zerfällt dann in CO_2, CO, *Pyroweinsäure* $C_5H_8O_4$ und einen kohligen Rückstand. Die mit Thierkohle gereinigte Pyroweinsäure schmilzt bei 111°. Die Verf. haben zur Vergleichung auch aus mit Bimsstein gemischter Weinsäure beim Erhitzen auf 200—210° *im Oelbad* Pyroweinsäure dargestellt und erhielten auf diese Art 10 Proc. der verbrauchten Weinsäure an Pyroweinsäure.

Das *saure Ammoniumsalz* der Pyroweinsäure ist wasserfrei und wird in Krystallblättern erhalten, wenn ein Theil der Säure mit Ammoniak gesättigt, und ein gleicher Theil Säure hinzugefügt wird. Das Salz verwittert nicht, verliert bei 100° und über Schwefelsäure nicht an Gewicht und zersetzt sich bei 130°. *Neutrales Bariumsalz* $C_5H_6O_4Ba+2H_2O$. Das Salz entsteht durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Barium, es bildet kleine, glänzende Krystalle, ist in Wasser leicht, nicht in Alkohol löslich und verliert sein Krystallwasser bei 160°. *Saures Bariumsalz* Das Salz wird wie das Ammoniumsalz erhalten, es setzen sich aus seiner Lösung zunächst Warzen ab, die dem von Arppe untersuchten Salz entsprechen, die Mutterlauge dieses Salzes giebt über Schwefelsäure abgedunstet ein Salz mit 3 Atomen Krystallwasser. Bei einer zweiten Darstellung erhielten die Verf. beim Abdunsten über Schwefelsäure nur Krystallkrusten von der Zusammensetzung $(C_5H_7O_4)_2Ba+4H_2O$. Das Salz $C_5H_6O_4Pb+2H_2O$ scheidet sich in Nadeln ab, wenn die neutralen Lösungen vom pyroweinsauren Natron und essigsaurem Blei gemischt werden.

Die *Traubensäure* erhält sich bei gleicher Behandlung wie die Weinsäure.

(Jen. Zeitschrft. 4 (1868), 289).

Ueberjodsaure Salze. Von Rammelsberg. — Der Verf. giebt einige Ergänzungen zu seinen früheren Mittheilungen (d. Z. N. F. 4, 237 u. 434). Wird Bittersalz zu $NaJO_4$ gesetzt, so entsteht kein Niederschlag, aber die Flüssigkeit wird sauer und liefert beim Verdunsten $Mg_2J_2O_9$, oder nach annäherndem Neutralisiren mit kohlensaurem Natrium eine starke Fällung von $Mg_4J_2O_{11}$. — $K_4J_2O_9$ erzeugt mit Bittersalz eine starke Fällung und die Lösung ist sauer.

Ueberjodsäure giebt mit kohlensaurem *Kadmium* ein Gemenge von CdJ_2O_8 und $Cd_2J_2O_9$ (beide wasserfrei). Schwefelsaures Kadmium und normales überjodsaures Natrium geben: $Cd_{10}J_6O_{31}+15aq$. Salpetersaures *Kupfer* und normales Natronsalz geben einen grünen Niederschlag und aus der blauen Lösung scheidet sich $Cu_4J_2O_{11}+7aq$ in dunkelgrünen Krystallen ab. Kohlensaures Kupfer und Ueberjodsäure geben ein gelbgrünes unlösliches Salz $Cu_5J_2O_{12}+5aq$. Salpetersaures Quecksilberoxydul und $NaJO_4$ fällen gelbes $Hg_4J_2O_{11}$. $HgCl_2$ und $K_4J_2O_9$ fällen orangerothes $Hg_8K_6O_{17}J_{10}$. *Eisen*alaun fällt aus überjodsaurem Alkali ein gelbes basisches Salz $Fe_2J_2O_{13}+21aq$.

(Akad. z. Berlin 1868, 207).

Ueber die Synthese des Kreatins. Von J. Volhard. — In derselben Weise wie Strecker durch Vereinigung von Glycocoll mit Cyanamid das Glycocyamin erhielt, hat der Verf. durch Vereinigung von Sarkosin (Methylglycocoll) mit Cyanamid das Kreatin erhalten. Eine Mischung von Sarkosin und frisch bereitetem Cyanamid, beide in weingeistiger Lösung, wurde einige Stunden bei der Temperatur des siedenden Wassers gehalten. Beim Erkalten schieden sich schwach gelblich gefärbte, büschelförmig vereinigte Nadeln von lebhaftem Glanz aus, die durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle in völlig farblosen, meist vierseitigen, an den Enden durch zwei Flächen zugeschärften Prismen erhalten wurden. Diese Krystalle hatten die Zusammensetzung $(C_4H_9N_3O_2+H_2O)$, die Krystallform und alle Eigenschaften des natürlichen Kreatins. Durch Verdunsten dersel-

ben mit Salzsäure oder Schwefelsäure im Wasserbade wurde salzsaures resp. schwefelsaures Kreatinin erhalten. Die aus diesen Salzen frei gemachte Base krystallisirte in meist vierseitigen Prismen mit Endflächen, war in Wasser und Weingeist beträchtlich löslicher als das Kreatin und besass alle Eigenschaften des Kreatinins. — Sarkosin und Cyanamid vereinigen sich auch zu Kreatin, wenn eine Mischung beider Körper in wässriger Lösung erwärmt und eingedampft oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen wird. In beiden Fällen entsteht zugleich etwas Kreatinin und in geringer Menge ein unkrystallinischer flockiger Körper. Wasser von 60—70° löst Kreatin in reichlicher Menge auf, während es den flockigen Körper zurücklässt. — Die Ausbeute an Kreatin ist in allen Fällen bei weitem nicht die theoretische. Aus 20 Grm. reinem Sarkosin und 10 Grm. Cyanamid wurden nur etwa 4 Grm. Kreatin erhalten. Das zu diesen Versuchen benutzte Sarkosin war aus Monochloressigsäure und Methylamin dargestellt. Da auch bei dieser Bereitung die Ausbeute an Sarkosin hinter der theoretisch berechneten weit zurückbleibt (man erhält bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Methylamin nur etwa 10 Proc. vom Gewicht der angewandten Chloressigsäure an Sarkosin) so glaubt der Verf., dass diese synthetische Methode zur Darstellung grösserer Mengen von Kreatin nicht besonders empfehlenswerth sei.

(K. Bayer. Ak. d. Wissensch. 1868, 2. Heft 2.).

Synthese einer mit dem Toluidin isomeren Base. Von W. Körner. — Wenn man reines krystallisirtes Monobromtoluol (Schmelzp. 25°4) in gut abgekühlte conc. Salpetersäure nach und nach einträgt, so löst es sich sofort und nach einigen Minuten scheidet sich ein Oel ab, ohne dass sich viele rothe Dämpfe entwickeln. Das mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschene Oel liefert bei der Destillation in einem Wasserdampfstrom *Mononitrobromtoluol*, welches nur noch im Vacuum der fractionirten Destillation unterworfen zu werden braucht, um es vollständig rein zu erhalten. Es ist schön schwefelgelb, riecht schwach nach bitteren Mandeln und siedet bei 126° unter 4, 5 Mill. Druck oder bei 130° unter 6 Mill. Druck. Durch Zinn und Salzsäure wird es unter sehr heftiger Reaction reducirt. Die vom Zinn getrennte Lösung scheidet beim Verdunsten weisse, sehr glänzende, in kaltem Wasser sehr wenig lösliche Blättchen ab. Behandelt man die Base dieses Salzes mit Natriumamalgam, so wird das Brom eliminirt und man erhält ein neues Toluidin. Dieses hat der Verf. bis jetzt nur in flüssigem Zustande erhalten. Es ist farblos, kaum schwerer als Wasser, siedet bei 198° und giebt mit Säuren gut krystallisirende Salze, unter denen das salpetersaure sich durch seine Schönheit auszeichnet. Die Base und ihre Salze unterscheiden sich wesentlich vom gewöhnlichen Toluidin, sie zeigen viele Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen der von Rosenstiehl entdeckten Base, aber der Verf. wagt nicht eher zu behaupten, dass sie identisch damit sind, bevor er sich durch ein vergleichendes Studium davon überzeugt hat[1]. (Compt. rend. 68, 824).

Oxydation des Neurins. Von O. Liebreich. — Behandelt man reines Protagon, dargestellt nach dem vom Verf. gegebenen Verfahren, mit Barytwasser, so wird dasselbe schwer angegriffen, nach 24 Stunden erhält man eine Base, die der Vinyl-Base $N(CH_3)_3.C_2H_3.HO$ entspricht. Das Goldsalz dieser Base lässt sich gut durch Umkrystallisiren reinigen, beim Auflösen bleibt ein Rückstand zurück. Das frisch gefällte Platinsalz sofort aufgelöst, krystallisirt beim Verdunsten in 5 seitigen übereinandergeschobenen gelben Tafeln, die sich bald trüben und beim Wiederauflösen einen in Wasser unlöslichen Rückstand hinterlassen; die Lösung enthält dann das Platinsalz der Oxäthylbase, welche zuerst als Sinkalin von v. Babo be-

1) Vergl. Hübner und Wallach, diese Zeitschr. N. F. 5, 22, 93 u. 138. F.

schrieben und von Würtz durch Einwirkung von Trimethylamin auf das Chlorhydrin des Glycols erhalten wurde. Behandelt man eine alkoholische und ätherische Gehirnlösung, in der kein Protagon mehr enthalten, sondern im Wesentlichen nur Zersetzungsproducte, mit Barytwasser, so erhält man nur die letztere Base, dieselbe, welche sich reichlich aus dem Lecithin der Galle und des Eigelbes darstellen lässt. Es erklärt sich somit die Angabe A. Baeyer's, welcher zuerst ein Gemisch von $N(CH_3)_3.C_2H_3.HO$ und $N(CH_3)_3.(C_2H_4.HO)HO$ fand. Baeyer benutzte zur Darstellung die Auszüge, welche aus Gehirnen durch Behandlung mit Alkohol und Aether gewonnen waren; dieselben stellen ein Gemisch von Protagon mit seinen Zersetzungsproducten dar, eine gelbe wasseranziehende Masse. Die Umwandlung der Vinylbase in die Oxäthylbase durch Behandlung mit Platinchlorid ist der umgekehrte Vorgang, den A. W. Hoffmann bei den Phosphorbasen beobachtete. Die Vinylbase ist somit bereits von Hofmann durch Einwirkung von Trimethylamin auf Aethylenbromid und nachherige Behandlung mit Kalihydrat dargestellt. Die Oxäthylbase, das Sinkalin, ist identisch mit der später von Strecker beschriebenen Base, dem Cholin, von Würtz syntetisch dargestellt. Da für dieselbe ebenfalls der Name Neurin gebräuchlich geworden ist, so dürfte man passend diese Base mit dem Namen Bilineurin bezeichnen. In dem Urin lässt sich eine Base nachweisen, die ein dem Neurin sehr ähnliches Verhalten zeigt. Dieselbe konnte jedoch bis jetzt nur in sehr kleinen Mengen erhalten werden. Es lag die Vermuthung daher nahe, dass dieselbe ein Oxydationsproduct des Neurins sei, und wurde deshalb die Oxydation des Bilineurins versucht. Bei gemässigter Oxydation erhält man die Chlorverbindung einer Base, welcher die Formel $N(CH_3)_3(CH_2.CO.OH).OH$ zukommt. Die Chlorverbindung $N.(CH_3)_3.(CH_2.CO.OH)Cl$ krystallisirt in grossen, nicht hygroscopischen Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems. Die in der angegebenen Formel ausgesprochene Voraussetzung, dass in dem bereits HO enthaltenen Theile der Base die Oxydation stattgefunden habe, wurde durch die Synthese bestätigt; lässt man Monochloressigsäure auf Trimethylamin einwirken, so erhält man $C_2O_2H_2Cl + (CH_3)_3N = (CH_3)_3N(C_2O_2H_3)Cl$ die vorher angegebene Verbindung. Die Gold- und Platinsalze wurden übereinstimmend mit der unmittelbar aus Bilineurin erhaltenen Base gefunden, auch stimmt nach Rammelsberg die Krystallform des salzsauren Salzes mit dem vorigen Salze überein.

(Deut. chem. G. Berlin. 1869, 12.)

Alizarinbildung. Von C. Graebe und C. Liebermann. — Die Verf. geben an, dass es ihnen geglückt ist, das *Alizarin* künstlich aus dem *Anthracen* darzustellen. Dieser so dargestellte Farbstoff zeigte alle Eigenschaften, welche das aus der Krappwurzel bereitete Alizarin besitzt.

(Deut. chem. G. Berlin. 1869, 14.)

Perjodate. Von Rammelsberg. — Der Verf. bespricht die Untersuchungen von Lautsch und Fernlund und verwirft viele ihrer Behauptungen. (Deut. chem. G. Berlin. 1869, 17.)

Reduction aromatischer Körper (Mesitylen). Von A. Baeyer. — Mesitylen C_9H_{12} (Siedep. 163°) wird durch Phosphoniumjodür bei 280° in einen Kohlenwasserstoff C_9H_{18} übergeführt, der bei 138° siedet.

(Deut. chem. G. Berlin. 1869, 21.)

Pyrotraubensäure. Von De Clermont und R. Silva. — Die Verf. haben Pyrotraubensäure mit Brom verbunden und die entstandene Bibrommilchsäure in ihrem Verhalten gegen Wasser, Silberoxyd und Natriumamalgam zu untersuchen begonnen. Auch die Pyrotanbensäure selbst wird durch Natriumamalgam verändert. (Deut. chem. G. Berlin. 1869, 40.)

Synthese der Crotonsäure.

Von Th. Stacewicz.

Von der bekannten Constitution der Acrylsäure-Reihe ausgehend hoffte ich Crotonsäure in folgender Weise synthetisch darstellen zu können:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\ H\end{matrix}\right\}O + C_2H_4Cl + 2Ag = \left.\begin{matrix}C_2H_2(C_2H_3)O\\ H\end{matrix}\right\}O + AgCl.$$

Der Versuch hat meinen Erwartungen entsprochen, doch ist meine Säure von der aus Cyanallyl dargestellten verschieden. Das Gemisch von Chloressigsäure, Chloraceten und Silber wird im zugeschmolzenen Rohr auf 140° erhitzt und nach beendeter Reaction fractionirt. Man erhält ein dickflüssiges, bei 127° siedendes Oel von schwach aromatischem Geruch, das in Wasser löslich ist. Es röthet Lackmuspapier und wirkt, auf die Haut gebracht, blasenziehend.

Das *Natronsalz* dieser *Crotonsäure* krystallisirt in geraden Säulen, mit rechtwinkliger Basis. Es ist hygroskopisch.

Das *Silbersalz* $C_4H_5AgO_2$ [1]) ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in dendrischer Gruppirung.

Diese Eigenschaften genügen um darzuthun, dass sich meine Säure von der von Will und Körner aus Cyanallyl dargestellten Crotonsäure (welche nach Bulk bei 72° schmilzt und bei 183,8° siedet) unterscheidet.

In gleicher Weise liess sich die Bildung von *Zimmtsäure* erwarten, durch Einwirken von Ag auf ein Gemisch von Chloraceten und Chlorbenzoësäure. Wir würden dadurch in den Stand gesetzt, die Säurereihen $C_nH_{2n-2}O_2$ und $C_nH_{2n-10}O_2$ künstlich aufbauen zu können. Ich bin mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt. Für die *Crotonsäure* ergiebt sich aus Obigem die Constitutionsformel

$$C\left\{\begin{matrix}H\\ CH_2.CH_2\end{matrix}\right.$$
$$C\left\{\begin{matrix}O\\ OH\end{matrix}\right.$$

Ich bemerke zum Schluss, dass *Natrium* auf das Gemenge von Chloraceten und Chloressigsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt. Bei der Einwirkung von *Kali* darauf bildet sich unter Wasserstoffentwicklung Essigsäure.

St. Petersburg, den 17/5. Mai 1869.

1) 0,324 Grm. Silbersalz, bei 100° getrocknet, gaben 0,293 CO_2 und 0,072 H_2O. — 0,357 Grm. gaben 0,198.

	Berechnet	Gefunden
C	24,87	24,38
H	2,59	2,46
Ag	55,95	55,74

Ueber gechlortes Toluidin und eine neue Bildungsweise der Brombenzoesäure.

Von E. Wroblevsky.

1. *Chlor-Toluidin.* Man leitet durch in Wasser vertheiltes *Acettoluid* ($C_2H_3O.HN.C_7H_7$ so lange Chlorgas, bis der Kolben eine Gewichtszunahme entsprechend etwas mehr als 2 Atomen Chlor zeigt. Es bildet sich rothes *Chlor-Acettoluid*, das man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus H_2O reinigt.

Chlor-Acettoluid $C_6H_3Cl.(CH_3).NH(C_2H_3O)$ krystallisirt in grossen blätterigen Krystallen, schmilzt bei 99°, löst sich leicht in Alkohol und schwer in H_2O. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung zerfällt es in Essigsäure und

Chlortoluidin $C_6H_3Cl(CH_3)NH_2$, das als farblose Flüssigkeit übergeht, von an Toluidin erinnerndem Geruch. Es siedet unzersetzt bei 222°, löst sich leicht in Alkohol, so gut wie gar nicht in H_2O. Spec. Gew. = 1,181 (bei 20°). Seine Salze krystallisiren sehr schön.

Das *Nitrat* $C_7H_8ClN.HNO_3$ krystallisirt in glänzenden, gelben prismatischen Krystallen. Bei 180° bräunt sich das Salz und schmilzt bei 189° unter Zersetzung 100 Th. H_2O lösen bei 19° = 2,593 Th. Salz.

Das *Chlorhydrat* $C_7H_8ClN.HCl$ krystallisirt in grossen vierseitigen, prismatischen Krystallen von Perlmutterglanz. Es löst sich wenig in H_2O, und sublimirt unzersetzt über 200°.

Das *Bioxalat* $C_7H_8ClN.H_2C_2O_4$ krystallisirt in langen, weissen Nadeln.

Das *Bisulfat* $C_7H_8ClN.H_2SO_4$ krystallisirt in grossen, prismatischen Krystallen. In H_2O leicht löslich.

2. *Ortho-Bromtoluol* o.$C_6H_4Br.CH_3$. Ich habe in einer früheren Abhandlung (diese Zeitschr. N. F. 5, 279) die Eigenschaften des *Bromtoluidins* beschrieben, welches bei der Zerlegung von gebromtem Acettoluid mit alkoholischem Kali erhalten wird[1]). Da im Toluidin die NH_2-Gruppe sich an derselben Stelle befindet, wie im gewöhnlichen *Bromtoluol*, so muss also im gebromten Toluidin das Brom eine andere Stelle einnehmen, als im Bromtoluol. Meine Versuche beweisen nun, dass hierbei das *Brom* an die Orthostelle geht, d. h. an derselben Stelle, wo in der gebromten Benzoësäure das Brom steht.

Salpetersaures Bromtoluidin wurde nach dem Verfahren von Griess in die Diazo-Verbindung übergeführt und die schwefelsaure Verbindung der Letzteren mit absolutem Alkohol zerlegt. So erhielt ich

Ortho-Bromtoluol als eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit, die bei 182° siedete. Durch Behandeln mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ging dasselbe leicht in *Orthobrombenzoësäure* über.

1) Ich berichtige hierbei einen Rechnenfehler in meiner früheren Abhandlung. Von dem salpetersauren Salze des Bromtoluidins lösen nämlich 100 Th. H_2O bei 19° = 2,482 Th., und nicht = 2,533.

Diese schmilzt bei 153° und sublimirt in langen Nadeln, deren Form ganz mit der aus Benzoësäure dargestellten Säure übereinstimmte. Zur weiteren Bestätigung stellte ich das

Calciumsalz $(C_7H_4BrO_2)_2Ca + 3H_2O$ dar. Es ist ein krystallinisches Pulver, in H_2O wenig löslich.

Das *Baryumsalz* $(C_7H_4BrO_2)_2Ba + 4H_2O$ ist in H_2O wenig löslich und krystallisirt in nadelförmigen Krystallen.

St. Petersburg, im Mai 1869.

Ueber schwefelsaures Kalk-Kali.

Von H. Struve.

Dieses Doppelsalz, welches J. A. Phillips (Jahresb. 1850, 298) zuerst in einer Weinsäure-Fabrik beobachtete, stellte H. Rose dar (Jahresb. 1854, 292) durch Vermischen der Lösungen von $CaOSO_3$ und $KOSO_3$. Ich habe beobachtet, dass sich dieses Salz bildet beim Behandeln von $CaOSO_3$ mit Lösungen von Kalisalzen. Uebergiesst man $CaOSO_3$ mit den Lösungen von $KOSO_3$, $KONO_5$, KCl, KJ, so löst sich nicht nur der Gyps, sondern es tritt auch doppelte Zersetzung und Bildung von Doppelsalz ein.

Trägt man Gypskrystalle in eine bei 12° gesättigte Lösung von $KOSO_3$ (spec. Gew. der Lösung = 1,0716 mit 9,41 Proc. wasserfreiem Salz) ein, so wandeln sich dieselben bald in etwas voluminöse Pseudomorphosen des Doppelsalzes von schwefelsaurem Kalk-Kali um. In einer verdünnteren Lösung geht die Umwandlung langsamer ein und enthalten 100 Cc. der Lösung nur noch 2,365 Grm. $KOSO_3$, so wird der Gyps einfach gelöst. In gleicher Weise wandelt sich gebrannter Gyps um und ebenso, aber nur langsamer, natürlicher Anhydrit. — Die Doppelsalzbildung ist unter dem Mikroskop gut wahrnehmbar. Die Pseudomorphosen bilden weisse Massen, die sich leicht zerdrücken lassen.

Bei der Einwirkung der Lösungen von KCl, KBr oder KJ auf $CaOSO_3$ erfolgt die Doppelsalzbildung viel langsamer. Nimmt man eine nicht gesättigte KCl-Lösung (z. B. in 10 Cc. = 1,96 Grm. KCl enthaltend), so ist die Abscheidung noch mehr verlangsamt, bildet aber dafür hübsche Krystallbüschel auf den Gypskrystallen. Wird die obige KCl-Lösung mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt, so hört die Doppelsalzbildung ganz auf. — Bei der Einwirkung concentrirter Lösungen von KBr oder KJ auf $CaOSO_3$ deutet ein Gelbwerden der Lösung die gleichzeitige Bildung von CaBr oder CaJ an, welche durch die CO_2 der Luft in niederfallenden $CaOCO_2$ zersetzt werden, indem gleichzeitig etwas Br oder J frei wird.

In einer concentrirten $KONO_5$-Lösung lösen sich Gypskrystalle anfangs ziemlich leicht auf, bald entsteht aber eine Trübung von gebil-

detem Doppelsalz herrührend und endlich bedecken sich auch die Gypskrystalle mit Doppelsalz. Die Analyse des auf solche Weise erhaltenen Salzes führte zur bekannten Formel $KOSO_3.CaOSO_3 + HO$. Bei 100° verliert das Salz nur einen Theil seines Wassers, der Rest entweicht erst bei höherer Temperatur. Beim Glühen schmilzt das wasserfreie Salz und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Ueber eine neue Bildungsweise von Anhydrit.

Von H. Struve.

Auf *trocknem* Wege haben künstlich *Anhydrit* erhalten: Manross (Ann. Ch. Pharm. 82, 348. 1852) und Simmler (Jahresb. 1859, 132), auf *nassem* Wege Hoppe-Seyler (diese Zeitschr. N. F. 2, 154) beim Erhitzen von Gyps mit Kochsalzlösung auf 125—130°. — Ich habe eine neue Bildungsweise dieses Minerals beobachtet, als ich eine Lösung von gebranntem Gyps in concentrirter Schwefelsäure (von 338° Siedepunct) eindampfte, bis alle freie Schwefelsäure entfernt war. Das spec. Gew. der so erhaltenen Krystalle fand ich bei 12° = 3,028, während ich dasselbe am Anhydrit von Aussee = 2,967 nach dem Glühen = 2,968 fand.

100 Th. Schwefelsäure (von 1,82 spec. Gew.) lösten bei gewöhnlicher Temperatur 1,992 künstlichen Anhydrit und 1,953 natürlichen Anhydrit. — Bei Uebergiessen von 4 Grm. Gypskrystallen mit 135 Grm. derselben Schwefelsäure wurde eine Lösung erhalten, die in 100 Th. Säure 1,059 $CaOSO_3$ enthielt.

Wurde die Lösung von $CaOSO_3$ in SO_3HO mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt, so trat nach einiger Zeit eine *totale* Fällung des Gypses ein. Im Filtrat war kein Kalk nachweisbar.

Tiflis, im Mai 1869.

Vorläufige Mittheilungen.

Von J. Wislicenus.

I. *Sulfaceton.* Wird 1 Mol. Phosphortrisulfid mit 6 Mol. Aceton in einem mit aufgerichtetem Kühler in Verbindung gesetzten Kolben übergossen, so findet bald energische Reaction statt, so dass unter der frei werdenden Wärme die Flüssigkeit in starkes Sieden kommt. Zur Vollendung der Einwirkung wird, wenn dieselbe abgenommen hat, noch einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Ueberlässt man die erkaltete

Masse etwa 24 Stunden lang sich selbst, so theilt sie sich in zwei Schichten, von denen die obere bei der Destillation zuerst unverändertes Aceton, später eine höchst unangenehm riechende Flüssigkeit, und zwar der Hauptmenge nach zwischen 170° und 190°, übergehen lässt. Aus diesem Antheile wird durch wiederholte Fractionirung ein bei 183—185° (corrig.) siedendes gelbliches Oel, aus dem dieselbe fast ihrer ganzen Menge nach besteht, isolirt, das in flüssigem Zustande auf dünne Hautstellen gebracht ein lange anhaftendes Brennen und Zucken hervorruft und dessen Dämpfe die Augen heftig angreifen. Bei der Elementaranalyse (je zwei sehr nahe übereinstimmende Bestimmungen von C, H und S) ergab dasselbe Zahlen, welche den für die Formel C_3H_6S berechneten durchaus entsprachen. Schon der hohe Siedepunct macht es sehr wahrscheinlich, dass nicht das einfache Sulfaceton, sondern ein Polymeres vorliegt. Eine Dampfdichtebestimmung ergab die Zahl 5,0787 (mit Berücksichtigung der cubischen Ausdehnung des Glases) während sich für die Formel $C_6H_{12}S_2$ die Dichte zu 5,114 berechnet. Der Körper ist also ein *Duplo-Sulfaceton*. Nach dem einfachen Sulfaceton wurde ganz vergeblich gesucht.

Die untere zähe Schicht des ersten Reactionsproductes besteht zumeist aus ätherartigen Derivaten der phosphorigen Säure und enthält auch noch einen Theil des Duplosulfacetons.

Mit Wasser ist das Duplo-Sulfaceton nicht mischbar, in jedem Verhältnisse dagegen mit Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung giebt mit einer ebensolchen von Quecksilberdichlorür einen voluminösen weissen Niederschlag.

Durch Erhitzen der reinen Verbindung mit molecularem Kupfer auf Temperaturen von gegen 200° kann dieselbe entschwefelt werden. Mit dem Studium dieser Reaction bin ich gegenwärtig noch beschäftigt und erwarte durch dieselbe Kohlenwasserstoffe von der Formel xC_3H_6 (vielleicht C_9H_{18}) zu erhalten, welche vermuthlich auch aus dem Acetoldichlorür ($C_3H_6Cl_2$ etc.) durch Halogenentziehung entstehen werden.

II. *Umwandlung der β-Oxybuttersäure in Crotonsäure.* Bei meiner früheren Mittheilung über die β-Oxybuttersäure (Ann. Chem. Pharm 149, 214) erwähnte ich des in seinen äusseren Eigenschaften dem Lactid ähnlichen Productes der trockenen Destillation derselben, welches — mit Wasser und Zinkcarbonat gekocht — ein Zinksalz lieferte, das weder mit dem der β-Oxybuttersäure selbst noch ihrer bekannten Isomeren übereinstimmte. Die nähere Untersuchung hat gegenwärtig die Richtigkeit meiner damals ausgesprochenen Vermuthung, das Zersetzungsproduct möge vielleicht Crotonsäure sein, herausgestellt.

Die Elementaranalyse des festen, durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether gereinigten Destillationsproductes der β-Oxybuttersäure ergab die erwarteten, der Butolactid- und Crotonsäureformel $C_4H_6O_2$ entsprechenden Zahlen.

In Wasser lösst sich der Körper sehr leicht unter sofort hervortretender stark saurer Reaction auf. Die Lösung wurde mit Ammon neutralisirt und mit Silbernitrat versetzt, das als weisser käsiger Nie-

derschlag ausgefallene Silbersalz aus kochendem Wasser — in welchem es noch immer ziemlich schwer löslich ist — umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Bei 100° verlor es nicht mehr an Gewicht und wurde der Formel $C_4H_5AgO_2$ entsprechend zusammengesetzt gefunden.

Bei der Darstellung des Bleisalzes zeigt sich ganz das von Claus (Ann. Ch. Ph. 131, 64) beobachtete Verhalten, während das Silbersalz nicht die von Claus erwähnte leichte Zersetzbarkeit in siedender Lösung besass, sondern mit den Angaben von Bulk (ebenda 139, 65.66) übereinstimmt. Den Schmelzpunct der festen Säure fand ich zwischen 71 und 72° (übereinstimmend mit Will und Körner ebenda 125, 273 und Bulk), den Siedepunct zu 180—181° (corrig). Weicht derselbe auch von dem von Bulk beobachteten etwas ab, so ist doch an der Identität meines Productes mit der Allylameisensäure nicht zu zweifeln.

Möglicherweise ist der Uebergang der Säuren der Milchsäurereihe in solche der Acrylreihe durch blose trockne Destillation allgemein für diejenigen Fälle, wo das Alkoholhydroxyl an ein dem Complex CO.OH nicht benachbartes Kohlenstoffatom angelagert ist, während bei benachbarter oder α-Stellung sich Lactide bilden mögen. Weitere Untersuchungen, mit denen ich beschäftigt bin, werden bald Aufklärung darüber verschaffen.

Untersuchungen über die Piperinsäure.

Von Rudolph Fittig u. W. H. Mielck.

Die zu diesen Versuchen benutzte Piperinsäure wurde nach der Methode von v. Babo und Keller durch Erhitzen des Piperins mit alkoholischem Kali dargestellt. Die aus dem Kaliumsalze abgeschiedene und durch Umkrystallisiren gereinigte Piperinsäure schmilzt zuerst bei 216—217°, die einmal geschmolzen gewesene Säure jedoch stets constant bei 212—213° und nicht, wie v. Babo und Keller angeben, bei 150°. Wenige Grade über ihren Schmelzpunct erhitzt, sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung in feinen gelben Nadeln. Mit reinem Wasser lässt sich die Piperinsäure tagelang auf 230° erhitzen, ohne sich merklich zu zersetzen, bei 235—245° dagegen zersetzt sie sich vollständig in Kohlensäure und ein Gemenge von verschiedenen nicht sauren, harzartigen Körpern. Sehr verdünnte Salzsäure bewirkt anscheinend dieselbe Zersetzung schon bei einer Temperatur unter 160°, concentrirte Salzsäure schon bei 100°. — Beim Erhitzen mit Aetzkalk zersetzt sich die Piperinsäure fast vollständig in Kohle, Kohlensäure und Wasser. Es tritt nur eine Spur eines dem Phenol sehr ähnlichen Oeles auf.

Beim Erhitzen von 1 Mol. piperinsaurem Kalium mit 2 Mol. Jodäthyl, 1 Mol. Kalihydrat und Alkohol bildet sich nur Piperinsäure-Aether (Schmelzp. 77—78°) aber keine Spur von Aethyl-Piperinsäure-Aether. Chloracetyl lässt sich über reinem Piperinsäure-Aether abdestilliren, ohne diesen zu zersetzen und auch beim Erhitzen mit Chloracetyl in zugeschmolzenen Röhren bleibt fast die ganze Menge des Aethers unverändert. Mit Jodphosphor und wenig Wasser oder mit reiner Jodwasserstoffsäure erhitzt liefert die Piperinsäure keine Spur einer flüchtigen Jodverbindung. — Das Ergebniss dieser Versuche führt zu dem Schlusse, dass die beiden Sauerstoffatome, welche die Piperinsäure ausserhalb der Carboxylgruppe enthält, weder als HO, noch als CH^3O, C^2H^5O etc. vorhanden sind.

1. *Oxydationsproducte der Piperinsäure.* 1. *Mit Chromsäure.* Ein Gemisch von saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure oxydirt die Piperinsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch und vollständig bei gelindem Erwärmen. Die einzigen dabei auftretenden Oxydationsproducte sind Kohlensäure und Wasser. Bei einem mit grosser Sorgfalt ausgeführten quantitativen Versuch lieferte 1 Th. Piperinsäure 2,34 Th. Kohlensäure, während sich für eine vollständige Verbrennung des ganzen Kohlenstoffs 2,46 Th. Kohlensäure berechnen.

2. *Mit übermangansaurem Kalium.* Wird eine wässrige Lösung von piperinsaurem Kalium mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium versetzt, so entfärbt sich jeder Tropfen des letzteren Reagenzes fast momentan unter Abscheidung von braunem Manganoxydhydrat. Die Lösung nimmt einen sehr angenehmen cumarinartigen Geruch an und liefert bei der Destillation einen prachtvoll krystallisirenden Körper von der Zusammensetzung $C^8H^6O^3$, welchen wir *Piperonal* nennen. Die Reaction verläuft nach der Gleichung

$$\underset{\text{Piperinsäure.}}{C^{12}H^{10}O^4} + 8\,O = \underset{\text{Piperonal.}}{C^8H^6O^3} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C^2H^2O^4} + 2\,CO^2 + H^2O$$

Das Piperonal krystallisirt aus Wasser in zolllangen, linienbreiten, starkglänzenden, völlig farblosen und durchsichtigen säulenförmigen Krystallen. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser (in ungefähr 5—600 Th.), leichter in heissem, leicht in kaltem Alkohol und in jedem Verhältniss in siedendem Alkohol und in Aether. Es riecht sehr angenehm, dem Cumarin sehr ähnlich, schmilzt genau bei 37° und siedet ohne Zersetzung bei 263°. Es besitzt den scharf ausgeprägten Character eines Aldehyds, giebt mit saurem schwefligsaurem Natrium eine dem schwefligsauren Bittermandelöl-Natrium sehr ähnliche, in Blättern krystallisirende, in Wasser und Alkohol wenig lösliche Verbindung, mit alkoholischem Ammoniak einen in Wasser schwer löslichen basischen Körper und geht sowohl bei weiterer Oxydation wie auch beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in eine um ein Sauerstoffatom reichere Säure über. Durch wässrige Alkalien wird es nicht verändert, sondern geht selbst bei der Destillation mit ziemlich conc.

Kali- oder Natronlauge unzersetzt über. Daraus folgt, dass es kein Phenol-Hydroxyl enthält. Mit Natriumamalgam liefert es mehrere Producte: zwei verschiedene sehr schön krystallisirende Körper von alkoholischem Character, die durch Chloracetyl in prachtvoll krystallisirende Aether verwandelt werden, eine flüssige Verbindung, welche bei der Destillation viel Piperonal liefert und vielleicht nur unangegriffenes, etwas verunreinigtes Piperonal ist und eine halbflüssige schwer zu reinigende Substanz, welche die allgemeinen Eigenschaften eines Phenols besitzt. Wir werden auf diese Reductionsproducte in einer zweiten Mittheilung zurückkommen.

Piperonylsäure $C^8H^6O^4$. Diese Säure bildet sich als Nebenproduct in geringer Menge bei der Darstellung des Piperonals und lässt sich aus dem Destillationsrückstand durch Salzsäure abscheiden. Aus reinem Piperonal erhält man sie sehr leicht, wenn man zu der erwärmten wässerigen Lösung desselben so lange eine Lösung von übermangansaurem Kalium hinzusetzt, bis der characteristische Geruch des Piperonals verschwunden ist, dann filtrirt, eindampft und mit Salzsäure fällt. Weniger rein erhält man sie durch Kochen des Piperonals mit alkoholischem Kali. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Säure wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol und durch Sublimation gereinigt. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem Wasser, in kaltem Alkohol und in Aether schwer, in heissem Alkohol leichter löslich. Aus siedendem Wasser krystallisirt sie in sehr kleinen, aus Alkohol in grösseren nadelförmigen Krystallen. Sie sublimirt in grossen, derben, völlig farblosen, spiegelnden Krystallen, die dem Anschein nach monokline Prismen mit schiefer Endfläche sind. Die ganz reine, mehrmals sublimirte Säure schmilzt genau und ohne sich im geringsten zu färben bei 227,5—228,5^0. Die nur aus Wasser oder Alkohol krystallisirte Säure schmilzt bei derselben Temperatur, färbt sich dabei aber gelb. Sie sublimirt schon unterhalb ihres Schmelzpunctes und, wenn sie rein ist, ganz ohne Zersetzung. Die Piperonylsäure ist einbasisch.

Piperonylsaures Calcium $(C^8H^5O^4)^2Ca + 3H^2O$. Hübsche, meist büschelig vereinigte, farblose, seideglänzende Nadeln oder Blättchen. In kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich.

Piperonylsaures Baryum $(C^8H^5O^4)^2Ba + H^2O$. Krystallisirt aus heissem Wasser, worin es leicht löslich ist, in harten glänzenden Prismen.

Piperonylsaures Kalium $C^8H^5O^4K$. Krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, harten, farblosen Prismen, aus Wasser in kleinen unansehnlichen Nadeln. In Wasser leicht, in siedendem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol wenig löslich.

Piperonylsaures Silber $C^8H^5O^4Ag$. Körnig krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, schmalen, farblosen, lichtbeständigen Blättchen.

Piperonylsaures Zink. Grosse, farblose Spiesse, in kaltem Wasser schwer löslich.

Die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Eisenchlorid einen hell

zimmtbraunen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid und salpetersaurem Blei weisse Fällungen. Characteristisch ist die Reaction mit Kupfersalzen. In der kalten Lösung entsteht ein lebhaft grün gefärbter Niederschlag, der beim Erhitzen der Flüssigkeit plötzlich seine Farbe ändert und schwach hellblau, fast farblos wird.

Bei der Destillation mit überschüssigem Kalk und gegen Chromsäurelösung verhält sich die Piperonylsäure fast genau so wie die Piperinsäure. Auch von verdünnter Salpetersäure wird sie leicht unter Bildung von Kohlensäure und Oxalsäure oxydirt.

Die Piperonylsäure ist isomerisch mit der Phtalsäure, Iso- und Terephtalsäure, hat aber, da sie einbasisch ist, jedenfalls eine ganz andere Constitution.

Natriumamalgam wirkt nur äussert langsam auf die Piperonylsäure ein, verwandelt sie aber in eine in heissem Wasser und in Aether sehr leicht lösliche Säure, welche die allgemeinen Eigenschaften einer aromatischen Hydroxylsäure besitzt.

3. *Mit Salpetersäure.* Verdünnte Salpetersäure wirkt sehr energisch auf die Piperinsäure ein. Es entsteht ein nicht saurer, rother, amorpher, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig löslicher Körper, der bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure sich vollständig unter Bildung von viel Oxalsäure löst. Ueber die Natur dieses Körpers konnten wir keinen Aufschluss erhalten. Die von demselben abfiltrirte Lösung enthält Piperonal oder eine bei 138—139° schmelzende, gut krystallisirende Nitroverbindung desselben.

II. *Verhalten der Piperinsäure gegen Brom.* Beim Zusammenreiben von Piperinsäure mit etwas Wasser unter langsamem Zusatz von Brom verschwindet letzteres rasch ohne dass eine besondere Einwirkung bemerkbar ist. Selbst wenn auf 1 Mol. Piperinsäure mehr als 2 Mol. Brom angewandt werden, bleibt ein nicht unbeträchtlicher Theil von Piperinsäure unangegriffen. Löst man das mit Wasser gewaschene Product in heissem Alkohol, so krystallisirt beim Erkalten Piperinsäure aus und die Mutterlauge hinterlässt beim Verdunsten einen nicht sauren harzigen Körper, den wir auf keine Weise in einem Zustande erhalten konnten, der ihn als chemisches Individuum characterisirte. Sehr merkwürdig ist das Verhalten dieses Harzes gegen kohlensaure Alkalien. Uebergiesst man dasselbe mit Wasser, macht darauf mit kohlensaurem Natrium alkalisch und destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen ein farbloser, krystallisirender Körper in sehr reichlicher Menge über, der sich schon im Kühlrohr in nadelförmigen Krystallen absetzt und durch abermalige Destillation mit Wasser oder durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden kann. Dieser Körper ist in dem Harz nicht fertig gebildet enthalten, sondern entsteht erst durch die Einwirkung des kohlensauren Natriums aus einer in dem Harz enthaltenen anderen Verbindung, denn bei der Destillation mit reinem Wasser liefert das Harz den Körper nicht. Die Analyse der gereinigten Verbindung ergab die Formel $C^8H^5BrO^3$. Sie ist demnach *Monobrompiperonal.* Dasselbe ist unlöslich in kaltem, etwas

löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, wenig in kaltem. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, biegsamen, völlig farblosen und glänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 129°, verflüchtigt sich schon bei 70° merklich und ist mit den Wasserdämpfen so flüchtig, dass sich enge Kühlröhren in sehr kurzer Zeit verstopfen. — Kalte rauchende Salpetersäure verwandelt es in eine gut krystallisirende Nitroverbindung. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam liefert es Piperonal und dessen Reductionsproducte.

Wird Piperinsäure in Aether vertheilt und unter Umrühren allmälig Brom hinzugesetzt, so findet keine heftige Reaction statt. Das Brom verschwindet und sobald man auf 1 Mol. Piperinsäure 2 Mol. Brom zugesetzt hat, ist alle Piperinsäure aufgelöst. Die dunkel weingelbe Flüssigkeit hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten des Aethers eine gelbe schmierige Masse, die ein Gemenge von mehreren sauren und neutralen Körpern ist. Wir haben uns lange Zeit abgemüht, daraus gut characterisirte Verbindungen abzuscheiden und haben auch mehrmals krystallisirende Körper unter Händen gehabt, aber diese waren so unbeständig, dass bei den Versuchen sie durch Umkrystallisiren zu reinigen Zersetzung eintrat.

Um Aufschluss über die Natur der in dem obigen Harze enthaltenen Verbindung zu erhalten, welche mit kohlensaurem Natrium das Monobrompiperonal liefert, brachten wir 1 Mol. in Wasser vertheilte Piperinsäure mit 4 Mol. Brom in Aether gelöst zusammen. Beim Umschütteln verschwand die Piperinsäure sofort und es schied sich in der Ruhe unter einer klaren wässerigen Lösung eine schwere rothgefärbte klare ätherische Lösung ab. Zu dem Ganzen wurde nun, um die Bromwasserstoffsäure unschädlich zu machen, sofort eine Lösung von kohlensaurem Natrium gesetzt und wieder stark geschüttelt. Die Flüssigkeit entfärbte sich, der Aether ging nach oben und nach wenig Augenblicken bildeten sich in der wässerigen Lösung, besonders an der Grenze zwischen ihr und dem Aether, zahlreiche kleine, farblose, perlmutterglänzende Blättchen, während in dem Aether eine andere Verbindung gelöst blieb. Die Blättchen wurden auf einem Filtrum gesammelt, mit Aether gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, durch Zerreiben mit kaltem Wasser von kohlensaurem Natrium befreit und dann durch oft wiederholtes Umkrystallisiren abwechselnd aus absolutem und aus verdünntem Alkohol gereinigt. So wurden völlig farblose, sehr regelmässig ausgebildete sechsseitige Tafeln erhalten, die in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser ziemlich leicht, in heissem Alkohol fast in jedem Verhältniss löslich, in Aether unlöslich sind. Bei 80° färben sich die Krystalle, bei 127° schmelzen sie, bei 128° zersetzen sie sich unter Aufschäumen und hinterlassen eine braune, amorphe theerige Masse. In conc. Kalilauge lösen sie sich unter Zersetzung. Bei der Destillation mit verdünnter Sodalösung verwandeln sie sich in Monobrompiperonal. Die Analyse ergab für diese Verbindung Zahlen, welche mit den Formeln

$$C^{12}H^{12}Br^{4}O^{8} — C^{12}H^{10}Br^{4}O^{8} \text{ und } C^{9}H^{9}Br^{3}O^{6}$$

gleich gut übereinstimmen. Eine Formel mit C^{12} ist unwahrscheinlich, weil die Verbindung, die sich in einer Lösung von überschüssigem Natrium in freiem Zustande abscheidet, keine Säure sein kann und man nicht einsieht, was aus der Gruppe COHO der Piperinsäure geworden ist. Auch lässt sich die so leicht erfolgende Umwandlung einer Verbindung mit C^{12} in Monobrompiperonal nicht durch eine wahrscheinliche Gleichung ausdrücken, während bei Annahme der Formel $C^9H^9Br^3O^6$ diese Zersetzung nach der Gleichung

$$C^9H^9Br^3O^6 = C^8H^5BrO^3 + CO^2 + 2HBr + H^2O$$

erfolgen kann.

Neben dieser Bromverbindung hatte sich bei dem obigen Verfahren noch eine andere gebildet, die in dem Aether gelöst blieb. Durch Verdunsten des Aethers und widerholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurde sie in kurzen dicken farblosen Prismen erhalten, die bei 135—136,5° schmelzen. Die gut übereinstimmenden Resultate von 6 mit Substanzen von verschiedenen Darstellungen ausgeführten Analysen, lassen sich nur mit einer der beiden Formeln $C^{12}H^8Br^2O^4$ oder $C^{12}H^{10}Br^2O^4$ in Einklang bringen. Allein beide Formeln sind gleich unwahrscheinlich, da die Verbindung keine Säure ist. Concentrirte wässerige Kalilauge lässt sie in der Kälte unverändert. Bei ganz gelindem Erwärmen damit aber tritt eine sehr interessante Reaction ein. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv roth, scheidet ein rothes Oel ab und entwickelt den characteristischen Geruch des Piperonals. Fügt man jetzt etwas Wasser hinzu und destillirt, so geht das abgeschiedene Oel leicht und ganz farblos mit den Wasserdämpfen über und erstarrt augenblicklich in der Vorlage. Es ist chemisch reines Piperonal. In der rückständigen alkalischen Flüssigkeit ist neben Bromkalium ein braunes, durch Säuren fällbares Harz enthalten. Bei der Destillation mit kohlensaurem Natrium liefert diese Bromverbindung ebenfalls reines Piperonal.

Die Hydropiperinsäure verhält sich gegen Oxydationsmittel und gegen Brom der Piperinsäure sehr ähnlich. In neutraler Lösung giebt sie mit übermangansaurem Kalium gleichfalls Piperonal, aber die Reaction ist weniger glatt, das überdestillirende Piperonal ist nicht so absolut rein und aus dem Destillationsrückstand scheidet Salzsäure einen schwarzen, harzig klebrigen Niederschlag ab.

Diese Versuche genügen noch nicht, um sich ein Bild von der Constitution der Piperinsäure zu entwerfen. Auch über die Bindung der beiden in der Piperinsäure und der Piperonylsäure ausserhalb der Gruppe COHO und im Piperonal ausserhalb der Gruppe CHO befindlichen Sauerstoffatome geben sie noch keinen sicheren Aufschluss. Wir vermuthen, dass sie in ähnlicher Weise wie im Chinon gebunden sind, dass dem Piperonal eine der beiden Formeln

$$C^6H^3\begin{cases}\overset{''}{O}{}^2\\ CH^2CHO\end{cases} \text{ oder } C^6H^2\begin{cases}\overset{''}{O}{}^2\\ CH^3\\ CHO\end{cases}$$

zukommt und dass die Hydropiperinsäure in derselben Beziehung zur Piperinsäure steht, wie das Hydrochinon zum Chinon. Bei der Fortsetzung unserer Versuche wird es sich zeigen, ob diese Vermuthung richtig ist.

Ueber die Synthese der mit der Zimmtsäure homologen Säuren.

Von Rud. Fittig und P. Bieber.

Nach einer Beobachtung von Bertagnini entsteht beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Acetylchlorid Zimmtsäure nach der Gleichung

$$C^7H^6O + C^2H^3OCl = C^9H^8O^2 + HCl.$$

Diese Reaction ist eine höchst auffällige, denn so einfach die vorstehende Gleichung auch auf den ersten Blick erscheint, so ist es doch ausserordentlich schwer verständlich, wie durch das Zusammentreten der beiden Reste C^6H^5-CO und CH^3-CO eine Säure von der Constitution $C^6H^5-CH{=}CH-COHO$ entstehen kann. Es sind auch mehrfach und noch ganz vor Kurzem von Perkin Zweifel an der Richtigkeit der Beobachtung von Bertagnini ausgesprochen worden, allein Kraut hat dieselbe vollständig bestätigt gefunden und nachgewiesen, dass die so entstehende Säure in jeder Hinsicht identisch mit der Zimmtsäure ist. Eine nach unserer Ansicht (diese Zeitschr. N. F. 4, 595) ganz ähnliche Reaction hat übrigens auch Perkin selbst ausgeführt, aber, wie wir glauben, unrichtig interpretirt. Er erhielt, als er Salicylaldehyd oder die Natriumverbindung desselben mit Essigsäure-Anhydrid erhitzte, Cumarin, welches nach unserer Meinung ein secundäres Product und durch Wasserentziehung aus der anfänglich gebildeten Cumarsäure, d. i. Oxyzimmtsäure entstanden ist. Perkin hat ferner gefunden, dass, wenn man das Essigsäure-Anhydrid durch die homologen Anhydride ersetzt, die Homologen des Cumarins resp. der Cumarsäure entstehen. Dadurch war es für uns sehr wahrscheinlich geworden, dass man durch Ersetzung des Acetylchlorids durch homologe Chloride bei der Reaction von Bertagnini die Homologen der Zimmtsäure erhalten würde. Wir haben diese Vermuthung geprüft und sie vollkommen richtig gefunden. Mischt man gleiche Mol. Bittermandelöl und Butyrylchlorid und erhitzt in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, so wirken die beiden Körper nur äusserst langsam auf einander ein. Bei 130—140° erfolgt die Reaction rascher, aber es ist trotzdem ein mehrtägiges Erhitzen erforderlich. Beim Oeffnen der Röhren entwich Salzsäure. Der tiefbraun gefärbte Inhalt derselben

wurde mit Wasser und überschüssigem kohlensauren Natrium ausgekocht, die farblose Lösung von dem ungelöst gebliebenen dunklen Harze abfiltrirt, eingedampft und mit Salzsäure angesäuert. Die neue Säure schied sich farblos, meistens krystallinisch, zuweilen aber, in Folge von beigemengter Buttersäure, flüssig ab. Zu ihrer Reinigung wurde sie in ihr Calcium- oder Baryumsalz verwandelt, und nach mehrmaligem Umkrystallisiren dieser Salze wieder abgeschieden. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heissem leichter und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in langen, feinen Nadeln, die bei 81° schmelzen und mit den Wasserdämpfen flüchtig sind. Ihre Analyse ergab die Formel $C^{11}H^{12}O^2$. Die Säure ist demnach homolog mit der Zimmtsäure und ihre Bildung lässt sich durch die Gleichung

$$C^7H^6O + C^4H^7OCl = C^{11}H^{12}O^2 + HCl$$

ausdrücken. Wir nennen diese Säure *Phenylangelikasäure*, weil sie zu der Zimmtsäure in derselben Beziehung steht, wie die Angelikasäure zur Acrylsäure. Sie ist nach der Formel $C^6H^5.C^4H^5.COHO$ constituirt. Es folgt dieses namentlich aus ihrem Verhalten bei der Oxydation. Erwärmt man sie mit einer Lösung von saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure, so tritt sehr bald der characteristische Geruch des Bittermandelöls auf und setzt man das Erhitzen am aufwärts gerichteten Kühler einige Stunden fort und destillirt dann, so geht mit den Wasserdämpfen Benzoësäure über, die durch Abdampfen des neutralisirten Destillates und Zusatz von Salzsäure sofort in chemisch reinem Zustande erhalten wurde.

Phenylangelikasaures Calcium und *-Baryum* krystallisiren in kleinen, farrenkrautartig vereinigten, farblosen Nadeln. Die beiden Salze sind einander sehr ähnlich und in kaltem Wasser ziemlich schwierig löslich. In ihren Lösungen erzeugt Eisenchlorid einen hellgelben, unlöslichen Niederschlag.

Die Ausbeute an Phenylangelikasäure bei der obigen Reaction ist eine sehr geringe. Die grösste Menge des Bittermandelöls wird in ein schwarzbraunes, in kohlensaurem Natrium unlösliches Harz verwandelt.

Ueber das Aethyl-Phenol.

Von Rud. Fittig und J. Kiesow.

Durch Destillation von phloretinsaurem Baryum mit Kalk erhielt Hlasiwetz ein bei 220° siedendes und bei — 18° noch nicht erstarrendes Phenol $C^8H^{10}O$, welchem er den Namen Phlorol gab (s. Ann. Ch. Pharm. 102, 166). Die Constitution dieser Verbindung ist bis jetzt nicht bekannt; wir wissen nur, dass es von den beiden von Würtz dargestellten Dimethyl-Phenolen verschieden ist. Nach Kekulé (Lehr-

buch 3, 84) kann dasselbe mit grosser Wahrscheinlichkeit als Aethyl-Phenol angesehen werden, allein gegen diese Ansicht scheint der hohe Siedepunct des Phlorols zu sprechen, denn alle bis jetzt bekannten Derivate des Aethylbenzols sieden bei niedrigerer Temperatur als die isomerischen Derivate des Dimethylbenzols; der Siedepunct der beiden Xylenole von Würtz aber liegt bei 211,5° und 213,5°, also um 7 bis 9° niedriger, als der des Phlorols. — Wir haben das wirkliche Aethyl-Phenol nach der Methode von Kekulé, Würtz und Dusart dargestellt. Reines äthylbenzolsulfosaures Kalium wurde mit dem dreifachen Gewichte Kalihydrat gemengt, einige Stunden auf 270—280° im Luftbade erhitzt und darauf die in Wasser gelöste und mit Schwefelsäure angesäuerte Masse destillirt. Das Aethylphenol ging mit den ersten Wasserdämpfen als ein schwach gelbliches Oel über. Es wurde vom Wasser getrennt und mit Chlorcalcium längere Zeit in Berührung gelassen. Eine vollständige Entwässerung gelingt auf diese Weise nicht; selbst nach 4—5 wöchentlicher Berührung mit überschüssigem Chlorcalcium ging bei der Destillation anfänglich noch eine nicht unerhebliche Menge Wasser über. Das rohe Product destillirte bei der ersten Destillation vollständig zwischen 200° und 211° über. Durch fractionirte Destillation wurde die grösste Menge zwischen 208 und 210° erhalten. Dieses Destillat erstarrte beim Erkalten, allein nicht vollständig. Die grossen farblosen und durchsichtigen, meistens prismatischen Krystalle blieben mit einer etwas dicklichen farblosen Flüssigkeit imprägnirt, von der sie nur mittelst Filtrirpapier im Exsiccator befreit werden konnten. Die zwischen 200 und 208° aufgefangenen Destillate schieden beim Stehen gar keine oder (besonders nach dem Hineinwerfen eines Krystalles) wenige Krystalle ab. Die krystallinische Verbindung hat genau die Zusammensetzung des Aethyl-Phenols $C^8H^{10}O = C^6H^4\begin{cases}C^2H^5\\HO\end{cases}$. Sie schmilzt bei 47—48° und siedet constant bei 209—210°, verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich, riecht dem gewöhnlichen Phenol täuschend ähnlich und liefert mit Brom ein aus Alkohol sehr schön krystallisirendes, in kohlensauren Alkalien lösliches Substitutionsproduct. — Anfänglich waren wir der Meinung, dass das flüssige Phenol, in welchem sich diese Krystalle gebildet hatten, eine isomerische Verbindung sei, allein wir haben beobachtet, dass das krystallinische reine Aethyl-Phenol beim Zusammenbringen mit kaltem Wasser augenblicklich flüssig wird und da, wie man bei der Destillation deutlich wahrnimmt, die zuerst übergehenden Destillate noch Wasser enthalten, erscheint es uns jetzt viel wahrscheinlicher, dass die Erstarrung derselben, ähnlich wie beim gewöhnlichen Phenol, nur durch die Gegenwart von Wasser verhindert wird. Wir werden indess diese Frage noch sicherer zu entscheiden suchen.

Aus diesen Versuchen folgt mit Sicherheit, dass das Phlorol von Hlasiwetz verschieden von dem aus Aethylbenzol darstellbaren Aethyl-Phenol ist, aber von dem Aethyl-Pheuol könuen mehrere isomere Mo-

dificationen existiren und es ist demnach immerhin möglich, wenngleich des hohen Siedepunctes wegen unwahrscheinlich, dass es mit einer dieser anderen Modificationen identisch ist.

Amidobenzoësäure aus Nitrophtalsäure.

Von August Faust.

Reducirt man Nitrophtalsäure in der bekannten Weise mit Zinn und Salzsäure, so erhält man anstatt der erwarteten Amidophtalsäure nur Amidobenzoësäure:

$$C_6H_3(NO_2).(CO_2H)_2 + 3H_2 = C_7H_4(NH_2).CO_2H + CO_2 + H_2O.$$

Diese Amidobenzoësäure besitzt alle Eigenschaften der gewöhnlichen Amidobenzoësäure; sie hat den süssen Geschmack und krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, oft haufenweise gruppirten, schwach gelblichen Nadeln. Zwischen Uhrgläsern sublimirt sie in farblosen Nadeln, die bei 173—175° unter Bräunung schmelzen. Beim Verbrennen gab die Säure folgende Werthe. Berechnet: C 61,3; H 5,1. Gefunden: C 61,1, 61,3; H 5,4, 5,1.

Salzsaure Amidobenzoësäure, $C_7H_5(NH_2)O_2.HCl$, bildet meist feine kurze, mitunter aber auch grosse, schwach gefärbte Prismen.

Berechnet:	C 48,4	H 4,6	Cl 20,5
Gefunden:	C 48,7	H 4,8	Cl 20,2.

Das Zinndoppelsalz, $[C_7H_5(NH_2)O_2.HCl]_2.SnCl_2$, scheidet sich beim Erkalten der ursprünglichen, concentrirten Lösung von Amidobenzoësäure und Zinnchlorür in derben, gelblichen Krusten ab. Ber. Sn 22,0, gef. Sn 21,9.

Ferner wurden noch dargestellt und analysirt: die schwefelsaure Verbindung, $[C_7H_5(NH_2)O_2]_2.SO_4H_2 + H_2O$; das Baryumsalz $[C_7H_4(NH_2)O_2]Ba + 4H_2O$ und das Kupfersalz, $[C_7H_4(NH_2)O_2]_2Cu$. Ich beschränke mich die Angaben Hübner's und Biedermann's (Ann. Ch. Pharm. 147, 260) darüber zu bestätigen.

Ergänzung zur Abhandlung über Nitrophtalsäure (diese Zeitschr. N. F. 5, 107). Der beschriebene Aether hat sich als der saure $C_8H_3(NO_2)O_4.C_2H_5.H$ erwiesen; er röthet Lackmus und treibt aus kohlensaurem Kalium Kohlensäure aus. Den neutralen Aethyläther $C_8H_3(NO_2)O_4.2C_2H_5$ erhält man wie den sauren, nur muss man die alkoholische Lösung der Nitrophtalsäure gegen das Ende des Einleitens der trocknen Salzsäure mehrmals erwärmen. Er bildet ein schwach gelbliches, geruchloses Oel, das über 300° unter starker Zersetzung siedet. Beim sauren Ammoniumsalz ist aus Versehen für 2 Atome

Krystallwasser nur 1 Atom angegeben. Das neutrale Ammoniumsalz, $C_8H_3(NO_2)O_4.2NH_4$, entsteht in oft grossen rhombischen Prismen, wenn eine Lösung der reinen Säure in starkem Salmiakgeist mit Alkohol bis zur Trübung vermischt wird. Leicht löslich in Wasser.

Göttingen, im Mai 1869.

Umwandlung des Aldehyds in Acetone.

Von Schloemilch.

(Vorläufige Notiz.)

In der Erwartung, das gewöhnliche Aldehyd werde unter günstigen Bedingungen ähnlich denen, wo das Aceton sich in Mesitylen und Wasser verwandelt, in Benzol und Wasser zerfallen:

$$3\left(\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\Big\}CO\right) = \begin{matrix}(CH)_3\\H_3\end{matrix}\Big\}C_3 + 3H_2O$$

3 At. Aldehyd — Benzol

habe ich Aldehydgas über heissen Aetzkalk geleitet. Hierbei bildet sich neben in reichlicher Menge auftretenden gasförmigen Producten ein flüchtiges Destillat, welches ein Gemenge bei sehr verschiedenen Temperaturen siedender Verbindungen ist, aber kein Benzol enthält. Der Hauptgemengtheil ist das Aceton der Essigsäure. Neben diesem enthält das Rohproduct noch verschiedene andere kohlenstoffreichere Acetone, darunter wie es scheint, Aethylmethylaceton und Diäthylaceton. Ich bin mit der Untersuchung dieser Verbindungen eben noch beschäftigt.

Leipzig, den 1. Mai 1869.
Laboratorium des Prof. Kolbe.

Ueber Lepiden und Oxylepiden.

Von H. Limpricht.

Zinin (d.Z.N.F.3,313 od. Chem.Centralbl. 1867,373) hat durch Erhitzen des Benzoins mit rauchender Salzsäure auf 130° eine Lepiden genannte Verbindung, $C_{28}H_{20}O$, dargestellt, welche durch Oxydation leicht in Oxylepiden, $C_{28}H_{20}O_2$, verwandelt und aus diesem durch Einwirkung reducirender Substanzen wieder gewonnen werden kann. Diese Verbindungen erhalten dadurch besonderes Interesse — wie auch Zinin hervorhebt — dass in ihnen die Benzoingruppe verdoppelt erscheint. Oder da das Benzoin wie überhaupt die Glieder der Toluylengruppe schon durch Verdoppelung des Methyl-Phenyls sich gebildet haben,

muss im Lepiden eine vierfache Aneinanderlagerung desselben vorkommen.

Derselben Gruppe angehörige Verbindungen sind das Thionessal und Tolallylsulfür, welche zuletzt von Märker und Fleischer untersucht wurden. Sie sind die dem Lepiden und Oxylepiden entsprechenden Schwefelverbindungen:

$C_{28}H_{20}O$ = Lepiden, $C_{28}H_{20}O_2$ = Oxylepiden.
$C_{28}H_{20}S$ = Thionessal, $C_{28}H_{20}S_2$ = Tolallylsulfür.

Von Berlin und Dorn im hiesigen Laboratorium ausgeführte Untersuchungen haben die Richtigkeit dieser Anschauung bewiesen. Der durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium auf Thionessal entstehende Körper (den auch Fleischer schon untersuchte) ist identisch mit Oxylepiden, welches auf gleiche Weise aus Tolallylsulfür erhalten wird; durch die verschiedenartigsten reducirenden Substanzen wird es in Lepiden verwandelt. Diese bequemere Methode zur Darstellung des Lepidens und Oxylepidens hat es ermöglicht genügendes Material zur gründlichen Untersuchung zu beschaffen.

Ueber Bromsubstitutionsproducte des Dibenzyls.

Von H. Limpricht.

Bromsubstitutionsproducte des Dibenzyls sind von Fittig und Stelling durch Einwirkung des Broms auf Dibenzyl *bei Gegenwart von Wasser* dargestellt, Marquardt hat im hiesigen Laboratorium das Dibenzyl dagegen der Einwirkung *des trocknen Broms* ausgesetzt und dabei in der That ganz andere Verbindungen erhalten. Das auf diesem Wege gewonnene *Monobromdibenzyl* ist ein Oel, das mit weingeistigem Kali erhitzt Toluylen liefert:

$$C_{14}H_{13}Br - HBr = C_{14}H_{12}.$$

Das *Dibromdibenzyl* ist identisch mit dem Bromtoluylen und giebt wie dieses mit weingeistigem Kali Tolan.

Das *Tribromdibenzyl* konnte von der vorigen Verbindung nicht vollständig getrennt werden; es ist aber wesentlich verschieden sowohl von dem Tribromdibenzyl, welches Fittig und Stelling beschrieben, als auch von dem früher von Schwanert und mir untersuchten gebromten Bromtoluylen.

Das Dibenzyl zeigt also dasselbe Verhalten wie Toluol, Xylol u. s. w. mit Brom (oder Chlor) verschiedene Producte zu geben, je nachdem die Reaction in niederer oder höherer Temperatur verläuft. Wie beim Toluol die Substitution in der Kälte im Phenylkern erfolgt, so auch beim Dibenzyl und diese Producte haben Fittig und Stel-

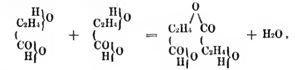
ling untersucht. In höherer Temperatur erstreckt sich dagegen die Einwirkung des Broms beim Dibenzyl wie beim Toluol auf den Methylkern, wie aus der Identität des von Marquardt dargestellten Dibromdibenzyls mit dem Bromtoluylen mit Sicherheit folgt.

Greifswald, den 22. Mai 1869.

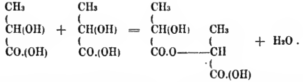
Synthese der wasserfreien Milchsäure.

Von Baron N. von der Brüggen, Dr. med.

Nach Wislicenus (Ann. Ch. Pharm. 128, 1 u. 133, 257) ist die wasserfreie Milchsäure (erhalten nach Pelouze durch Erhitzen der Milchsäure bis 140—150°) als ätherartiges Derivat zweier Milchsäuremolecüle anzusehen, von denen das eine sich als Säure, das andere dagegen als Alkohol verhält:

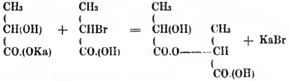


oder:



In meiner letzten Abhandlung *„über den Diäthyläther einer Dimilchsäure“* (Ann. Ch. Pharm. 148, 224 od. d. Zeitschr. N. F. 5, 251) habe ich auch dieselbe Ansicht ausgesprochen. Es fehlten nur thatsächliche Beweise.

Wenn die wasserfreie Milchsäure als Aether betrachtet wird, so muss man erwarten, dass dieselbe durch Einwirkung von Brompropionsäure auf milchsaures Kali dargestellt werden kann:



Der Versuch hat wirklich diese Voraussetzung bestätigt.

Die Brompropionsäure wurde nach Buff durch Erhitzen bis 150° von einem Aequivalent Propionsäure mit zwei Aequivalenten Brom in zugeschmolzenen Glasröhren dargestellt. Da dabei sich viel Brom-

wasserstoff bildet, so werden die Röhren oft zersprengt. Um dieses möglichst zu vermeiden, muss man die capillare Spitze der Röhre von Zeit zu Zeit in einer Gaslampe erhitzen, um den gebildeten Bromwasserstoff ausströmen zu lassen. Da ich mich durch vorhergehende Versuche überzeugt hatte, dass die Brompropionsäure beim Destilliren, sogar im luftleeren Raume, zersetzt wird und daher auf diese Weise kein reines Product zu erhalten war, so begnügte ich mich damit den Bromwasserstoff durch Erhitzen des Präparates im Wasserbade und längeres Stehenlassen unter einer Glocke neben Kalk zu entfernen. Die auf diese Weise erhaltene Brompropionsäure, durch eine Beimengung von Brom von röthlicher Färbung, wurde ohne Weiteres zu folgenden Versuchen gebraucht.

Das milchsaure Kali wurde dargestellt, indem man die Milchsäure durch kohlensaures Kali neutralisirte, diese Auflösung im Wasserbade zur Trockene eindampfte und den Rückstand so lange bei 150° erhitzte, bis kein Gewichtsverlust mehr zu merken war.

Aequivalente Mengen von milchsaurem Kali und Brompropionsäure wurden auf 100—120° im Oelbade erhitzt. Um bei der Ausführung dieses Versuches den Zutritt der Feuchtigkeit zu vermeiden, wurde der Kolben mit einem Korke verschlossen, der mit einem Chlorcalciumrohr versehen war. Nach dem Erhitzen hatte sich viel Bromkalium abgeschieden. Der Kolbeninhalt wurde mit Aether behandelt. Ein Theil der ätherischen Lösung wnrde verdampft; es blieb eine zähe, braune Masse, die in Alkohol gelöst, nach Zusatz von Wasser einen weissen flockigen Niederschlag gab; diese Mischung zeigte anfangs keine saure Reaction und färbte erst nach einiger Zeit blaues Lackmuspapier röthlich. Dieses Alles zeigt das Vorhandensein der wasserfreien Michsäure. Da diese Säure wegen ihrer physikalischen Eigenschaften schwer zu analysiren ist, benutzte ich, um ihr Vorhandensein nachzuweisen, die characteristische Reaction, vermittelst welcher Wislicenus die Nichtexistenz der Lactaminsäure von Laurent bewiesen hat (Ann. Ch. Pharm. 133, 257), nämlich die Einwirkung des trockenen Ammoniaks auf die ätherische Lösung. Durch das Ammoniak wird die wasserfreie Milchsäure in Lactamid und Ammonlactat zerlegt; Lactamid bleibt in ätherischer Lösung, Ammonlactat scheidet sich als zähe gelbliche Masse am Boden des Gefässes ab. In der That, beim Einleiten vollkommen trockenen Ammoniaks in eine abgekühlte ätherische Lösung, bemerkte man bald eine Trübung und später eine Abscheidung von zähen gelblichen Massen am Boden des Gefässes, während die ätherische Lösung beim Verdunsten eine strahlig-blätterige krystallinische Masse hinterliess. Dieselbe hatte das Ansehen von Lactamid. Sie wurde zwischen Papier abgepresst und zur Entfärbung auf einer dicken Fliesspapierschicht liegend, mit einem, durch öfteres Hineinhauchen innerlich befeuchteten Becherglase überdeckt. Ammonlactat absorbirte die Feuchtigkeit und zog sich bald ganz in das Papier ein, während Lactamid als schneeweisse Masse zurückblieb. Dasselbe entwickelte beim Kochen mit starker Kalilauge Ammoniak, gab aber,

mit Salzsäure angesäuert, mit Platinchlorid keinen Niederschlag. Die analytischen Resultate stimmten genau mit der Formel des Lactamids. Die zähe syrupartige Fällung wies sich ferner, wie sich vermuthen liess, als Ammonlactat aus. Zur Analyse wurde es in Zinklactat verwandelt.

Diese Arbeit habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Wislicenus im Züricher Universitätslaboratorium angefangen, wurde aber leider durch meine Abreise verhindert, sie zu beendigen. Ich benutze diese Gelegenheit, um dem Herrn Prof. Wislicenus für seinen freundlichen Rath meinen aufrichtigsten Dank auszudrücken.

Moskau, 7/19. Mai 1869.

Eine Methode zur Bereitung von oxalsaurem Acetonin.

Von E. Mulder.

Zu sulfocarbaminsaurem Ammonium wird Aceton hinzugesetzt und nach einiger Zeit das rohe sulfocarbaminsaure Acetonin mit Alkohol von 90 Proc. gewaschen, danach in Wasser aufgelöst; die wässerige Auflösung mit Sublimat gefällt, filtrirt, durch das Filtrat H_2S geleitet, wieder filtrirt, das Filtrat auf einem Wasserbade zur Trockne eingedampft, das Zurückbleibende mit absolutem Alkohol behandelt (welcher $ClNH_4$ zurücklässt und salzsaures Acetonin in Auflösung hält), hierauf wird zum Filtrat Wasser gefügt, gänzlich zur Trockne eingedampft, das Zurückbleibende in Wasser aufgelöst, mit $C_2O_4Ag_2$ im Ueberschuss geschüttelt, filtrirt, das Filtrat zur Trockne eingedampft und das Zurückbleibende wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht, bis nichts mehr aufgelöst wird. Das oxalsaure Acetonin setzt sich dann aus der Auflösung ab und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. So dargestellt bildet dies oxalsaure Salz eine schöne silberglänzende krystallinische Masse von der Formel $C_2O_2.C_9H_{20}N_2O_2 + 2H_2O$, wie schon früher gefunden ist.

Oxalsaures Blei giebt auch dieses Salz. Bei der Einwirkung von Oxalsäure auf sulfocarbaminsaures Acetonin wird das Acetonin vollkommen zersetzt (das trisulfocarbaminsaure Acetonin verhält sich anders, wie ich früher zeigte).

Das oxalsaure Acetonin ist von den untersuchten Salzen am leichtesten rein zu bekommen.

Diese Methode giebt einen Weg an, um viele Acetone in N-haltige Basen umzusetzen.

Utrecht, 16. Mai 1869.

Kreatin und Aldehyde.

Von E. Mulder und N. Mouthaan.

Ist Kreatin Methylglycocyamin[1] $C\begin{cases}NH\\NH_2\\NCH_3.CH_2.CO_2H\end{cases}$, so sollten Aldehyde vielleicht daranf einwirken können. Bei gewöhnlicher Temperatur und 100° C. (über diese Temperatur kann Kreatin nicht erhitzt werden ohne Zersetzung) wirken jedoch Acetaldehyd, Valeral und Benzaldehyd auf Kreatin nicht ein (das Kreatin war hierbei nicht in Kreatinin übergegangen), während nach Knop Acetaldehyd schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Cyanamid (Ann. Ch. Pharm. 131, 253)[2] einwirkt.

Der Fleisch-Extract von Liebig ist ein gutes Material zur Bereitung von Kreatin. Kreatin ist im Extract krystallisirt vorhanden, (auch ein wenig Kreatinin), wovon man sich mit dem Mikroskop überzeugen kann. Zum Ausziehen werden 40 Gewth. Extract aufgelöst in 800 Gewth. Wasser, gefällt, mit basisch essigsaurem Blei in geringem Uebermaass, filtrirt, durch das Filtrat H_2S geleitet, filtrirt, und das Filtrat zu 40 Gewth. (des ursprünglichen Gewichts) eingedampft. Nachdem Absetzen des Kreatins wird die Masse filtrirt und das Kreatin weiter gereinigt. Nach wochenlangem Stehen setzt sich aus dem Filtrat noch ziemlich viel Kreatin ab. Es ist anzurathen nicht viel mehr als 40 Grm. Extract in Auflösung auf einer Schale einzudampfen.

Zur quantitativen Bestimmung von Kreatin (vielleicht auch von Kreatinin) kann man die Reaction mit NO_3Hg gebrauchen. Die Verbindung, welche entsteht, ist auflöslich in einer verdünnten wässerigen Auflösung von CO_3Na_2.

Utrecht, im Mai 1869.

---

1) Bei Einwirkung von NH_3 auf β-Chlorpropionsäure $CH_2Cl.CH_2.CO_2H$ sollte entstehen $CH_2.NH_2.CH_2.CO_2H$ (diese Zeitschr. N. F. 4, 525), welcher Körper mit Cyanamid geben kann $C\begin{cases}NH\\NH_2\\NH.CH_2.CH_2.CO_2H\end{cases}$. Das β-Chlorpropionsäure-Aethyl von Wichelhaus (Ann. Ch. Pharm. 143, 1) gab jedoch mit Ammoniak eine syrupartige Masse, woraus genannter Körper nicht erhalten werden konnte. Da diese unrein ist, behalten wir uns vor, diese Reaction mit reiner β-Chlorpropionsäure zu wiederholen.

2) Im Anschluss an eine frühere Mittheilung (diese Zeitschr. N. F. 5, 59), theilen wir vorläufig mit, dass Acetaldehyd und Valeral bei gewöhnlicher Temperatur auf Schwefelharnstoff einwirken, mit welcher Umsetzung Herr Wynhes beschäftigt ist.

Ueber die Einwirkung von Brom auf buttersaures und valeriansaures Silber.

Von N. Borodin.[1])

(Russ.-chem. Gesellsch. 1, 31.)

Im Jahre 1860 stellte der Verf. (Ann. Ch. Pharm. 119, 121) nach dem Verfahren von Péligot Brombuttersäure und Bromvaleriansäure dar. Er erhielt wenig beständige Producte, von denen zwar das Valeriansäurederivat die Zusammensetzung $C_5H_9BrO_2$ zeigte, doch gelang es nicht reine Salze dieser Säure darzustellen. Später wurden gebromte Butter- und Valeriansäure durch directes Bromiren der freien Säuren dargestellt und Schützenberger entdeckte die Reihe isomerer Körper, wie essigsaures Chlor u. a.

Eine neue Untersuchung seiner Producte zeigte dem Verf., dass es durchaus nicht gelingt Salze seiner Säuren darzustellen. Dieses und die früher mitgetheilte Beobachtung, dass beim Abdampfen der Salze Bildung von Brommetall und *valeriansaurem* Salz eintritt, führen den Verf. zur Ansicht, dass bei der Einwirkung von Brom auf die Silbersalze jener Säuren überhaupt nicht normale Substitutionsproducte der beiden Fettsäuren entstehen, sondern den Schützenberger'schen ähnliche Verbindungen.

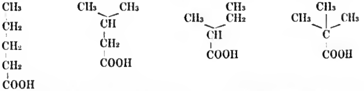
Ueber die Iomeren der Valeriansäure.

Von Dr. W. v. Schneider aus St. Petersburg.

(Vorläufige Mittheilung.)

Butlerow gab schon 1866 in der russischen Ausgabe seines Lehrbuchs der organischen Chemie an, dass nach der Zahl der Butylalkohole zu urtheilen vier isomere Valeriansäuren bestehen müssen. Diese vier Säuren würden folgenden Formeln entsprechen:

I. II. III. IV.



Bis jetzt sind zwei Säuren von der Zusammensetzung und dem Moleculargewicht der Valeriansäure bekannt: die durch Oxydation des normalen Amylalkohols erhaltene Valeriansäure (Propylessigsäure) und die von Frankland und Duppa (Ann. Ch. Pharm. 145, 78) durch Einwirkung von Isopropyljodür auf Natrinmessigäther dargestellte Isopropylessigsäure, die der Formel II entspricht. Nach Frankland und Duppa sind beide Säuren nicht identisch.

1) Vom Verf. eingesandt.

Mit dem weiteren Studium dieser Säuren beschäftigt, ist es mir **jetzt** gelungen die der Formel I entsprechende synthetisch darzustellen.

Zur Synthese derselben wurde nach dem von Wislicenus (Ann. Ch. Pharm. 149, 215) angegebenen Verfahren zur Verkettung der Kohlenstoffgruppen aus dem Jodäthyl und der Beilstein'schen β-Jodpropionsäure[1]) das Jod durch moleculares Silber herausgenommen:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2J \\ \hline CH_2J \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + Ag_2 = 2AgJ + \begin{array}{l} \text{I.} \\ CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Jodpropionsäure wurde mit Jodäthyl und der doppelten Menge Silber, die theoretisch anzuwenden wäre, 2—3 Stunden zwischen 150 bis 180° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Neben Valeriansäure scheint Adipinsäure und Propionsäureäther entstanden zu sein. Die Bildung der Adipinsäure war nach der Synthese von Wislicenus (Ann. Ch. Pharm. 149, 220) zu vermuthen.

Die Analyse des Silbersalzes ergab: C 28,57 Proc., H 4,45 Proc., Ag 51,51 Proc., während die Formel $C_5H_9AgO_2$ verlangt: C 28,71 Proc., H 4,31 Proc. und Ag 51,67 Proc.

Da die ersten Versuche nur in kleinem Massstabe ausgeführt wurden, konnten die physikalischen Eigenschaften dieser Säure, namentlich ihr Verhalten gegen das polarisirte Licht, sowie ihre Salze noch nicht näher untersucht werden, was aber nach Darstellung grösserer Mengen der Säure geschehen soll.

Die bis jetzt unter Händen gehabten Salze: das Natron- und Silbersalz, entsprechen, wie es scheint, denen der gewöhnlichen Valeriansäure vollkommen. Ebenso besitzt die Säure den characteristischen Geruch der gewöhnlichen.

Im Augenblick bin ich mit der Synthese der beiden Säuren III und IV beschäftigt, deren Studium, sowie das der dieser Säuregruppe entsprechenden Oxysäuren, ich mir vorbehalte.

Zürich, im Mai 1869.
Universitätslaboratorium.

---

1) Was die Darstellung der β-Jodpropionsäure anbetrifft, so wurde dieselbe nach Beilstein's Vorschriften (Ann. Ch. Pharm. 120, 226 u. 123, 366) dargestellt, wobei aber zur Oxydation des Glycerins nicht, wie es gewöhnlich geschieht, rothe rauchende Salpetersäure angewandt wurde, sondern gewöhnliche concentrirte Säure, die dem spec. Gew. 1,3450 entsprach, während das des Glycerins 1,1190 betrug. Bei Anwendung dieser Verhältnisse, wenn man überdies die Vorsicht im Auge behält, die Oxydation in recht engen hohen Cylindern vorzunehmen, verläuft die Reaction ruhig, ohne dass man die Cylinder abzukühlen hat. Zugleich ist die Ausbeute eine ergiebigere.

Siedepunct der Allylverbindungen. Von Alph. Oppenheim. —

Allylbromür	Sdp.	70°	gebromtes Propylen	54°	Unterschied	16°
Chlorallyl	„	44,5	gechlortes *Propylen*	23	„	21,5
Chlorpropylen	„	96	Methylchloracetol	73	„	23
$C_3H_5ClBr_2$	„	195	$C_3H_5ClBr_2$	170	„	25
C_3H_4ClBr	„	126 (?)	C_3H_4ClBr	105	„	21
Chloräthyl	„	11	Chlorallyl	44,5	„	33,5
Jodäthyl	„	72,2	Jodallyl	103	„	30,8
Bromäthyl	„	40,7	Bromallyl	70	„	29,3

Der Siedepunctsunterschied zwischen Chloräthyl und Jodäthyl beträgt 61,2° und der des Bromäthyls liegt von dem des Jodürs um 31,5°, von dem des Chlorürs um 29,7° entfernt, also nahezu in der Mitte zwischen beiden. Dieselbe Erscheinung finden wir bei den entsprechenden Methyl- und Butylverbindungen. Zwischen den Siedepuncten des Jodallyls und Chlorallyls besteht ein nahezu ebenso grosser Unterschied (58,5°). Dagegen liegt hier der Siedepunct des Bromürs dem des Chlorürs um fast 8° näher als dem des Jodürs. Diese, sowie die oben angedeutete Unregelmässigkeit würde zurücktreten, wenn man annehmen wollte, dass der wahre Siedepunct des Bromallyls nicht bei 70°, sondern bei etwa 73° liegt.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 46.)

Siedepunct der Allylverbindungen. Von B. Tollens. — Durch die vorhergehende Mittheilung veranlasst, hat der Verf. die Siedepuncte folgender Allylverbindung noch einmal sehr sorgfältig geprüft und findet: C_3H_5Cl 46—47,5°; C_3H_5Br 70—71°; C_3H_5J 101—102°, merkwürdigerweise fallen diese Siedepuncte ganz mit denen der wahren Propylverbindungen zusammen. C_3H_7Cl 44—48° (Schorlemmer), C_3H_7Br 68—72° (Linnemann), 71—71,5° (Fittig); C_3H_7J 101,5° (Linnemann), 104,5 (Pierre u. Puchot). Der Verf. macht endlich darauf aufmerksam, dass die Siedepunctsunterschiede, wie schon früher gesagt worden ist, gesetzmässiger erscheinen, wenn man nur wirklich homologe Verbindungen vergleicht, z. B.

CH_3Br 13°
27,7° C_2H_5Br 40,7°
30,3° I C_3H_7Br 71° — Iso: II C_3H_7Br 61° (I u. II Unters. 10°)
28° C_4H_9Br 89°
30° $C_5H_{11}Br$ 119° (Hagen)

$CH_3.OH$ 60°
18° $C_2H_5.OH$ 78°
20° I $C_3H_7.OH$ 98° — II Iso: $C_3H_7.OH$ 86° (I u. II Unters. 12°)
22° $C_4H_9.OH$ 108°
21° $C_5H_{11}.OH$ 129°
22° $C_6H_{13}.OH$ 148—154° (Pedler).

CH_2O_2 100°
19° $C_2H_4O_2$ 119°
21° $C_3H_6O_2$ 140°
22° I $C_4H_8O_2$ 162° — II Isobuttersäure 150—152°
25° Baldriansäure 176° (I u. II Unters. 10°)
23° Capronsäure 189°

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 84.)

Kohlenoxysulfidbildung. Von A. Ladenburg. — Wird in *Cyansäureäther* (nicht Cyanätholin) trockner Schwefelwasserstoff geleitet, so erwärmt er sich und wird zuletzt starr, gleichzeitig entweichen Gase. Das Gasgemisch war, nach Entfernung von Schwefelwasserstoffgas durch Bleiacetat, grösstentheils *Kohlenoxysulfid*, es gab mit Barytwasser einen Niederschlag von kohlensaurem Baryum, während die von diesem abfiltrirte Lösung mit Nitroprussidnatrium die blaurothe Färbung zeigte. Der Krystallrückstand war Diäthylharnstoff (110,5° Schmelzp.), daher $2CONC_2H_5 + H_2S = COS + CO(NHC_2H_5)_2$.

Thiacetsäure auf 300° erhitzt zersetzt sich unter Entwicklung von Gasen, 3/4 der Gasmenge besteht aus Schwefelwasserstoff, 1/4 aus *Kohlenoxysulfid*, vielleicht gemengt mit etwas Methyl und Methylwasserstoff.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 30 u. 53.)

Zur Geschichte des Kohlenoxysulfids. Von A. W. Hofmann. — Der Verf. zeigt, dass das aus Schwefelcyankalium entwickelte Kohlenoxysulfid sehr schwer von Schwefelkohlenstoff befreit werden kann, dies gelingt aber leicht, wenn man das Gas durch eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin leitet, welche Basis sich bekanntlich mit dem CS_2 sogleich vereinigt, das COS aber, wie der Verf. zeigt, nicht aufnimmt.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 73.)

Phosphorchlorid und Zuckerkörper. Von A. Baeyer. — Kocht man Traubenzucker mit einem Gemenge von Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid mit Wasser, so scheiden sich amorphe farblose Flocken ab, die sich beim Kochen in Wasser lösen. Dies deutet auf eine Anhydrid- oder Chloridbildung hin, da der Zucker sich aber bei längerem Erwärmen unter Bräunung zersetzt, so kann die Umwandlung so nicht vollendet werden. Baumwolle verhält sich ähnlich, erhitzt man dagegen Schiessbaumwolle mit etwa 6 Th. Phosphorchlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 200°, so löst sich dieselbe ohne alle Bräunung im Phosphoroxychlorid auf. Verjagt man letzteres und den aufgelösten Fünffachchlorphosphor bei 170° durch einen trocknen Luftstrom, so bleibt eine zähe farblose Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten zu einem spröden Gummi erstarrt. Dieser Körper besitzt einen lange haftenden Geruch nach Chlorphosphor, ist in Aether und Alkohol löslich. In Wasser ist er unlöslich und wird durch dasselbe zersetzt unter Zurücklassung einer schmierigen Masse. Kalilösung löst die Substanz unter Bräunung beim Erwärmen, Jodwasserstoff damit erhitzt scheidet Jod ab.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 54.)

Einwirkung der Haloide auf Natriumalkoholat. Von R. L. Maly. — Verf. hat versucht, die unterchlorigsauren Aether darzustellen, und zwar mittelst Einwirkung der Haloide auf Natriumalkoholat nach dem Schema: $C_nH_{2n+1}ONa + Cl_2 = C_nH_{2n+1}OCl + NaCl$. Die Umsetzung findet in diesem Sinne statt, aber die unterchlorigsauren (resp. unterbromigsauren u. s. w.) Aether zerfallen in Chloride, Bromide u. s. w. und Sauerstoff, welcher letztere andere Antheile vom Alkohol oxydirt, und zwar je nach dem einwirkenden Haloid zu Aldehyd, Essigsäure oder Ameisensäure.

Chlor. Aus einer grösseren Menge absoluten, schliesslich über etwas Natrium destillirten Alkohols wurde sorgfältigst Natriumalkoholat dargestellt, und zu diesem, das durch noch etwas beigemischten Alkohol einen durchtränkten Krystallbrei bildete, ein trockener, von Salzsäurespuren freier Chlorstrom geleitet. Die Einwirkung ist nicht lebhaft. Die Gleichung für die Einwirkung von Chlor auf Natriumalkoholat ist: $C_2H_5ONa + Cl_2 = C_2H_5Cl + NaCl + O$ und die nebenbei auftretenden Oxydationsproducte sind Aldehyd und Essigsäure.

Jod und *Natriumalkoholat* giebt Jodoform (119° Schmelzp.).
Brom wirkt wie Chlor, aber lebhafter, auf Natriumalkoholat ein.
(Akad. z. Wien. 58 [1868].)

Versuch einer Darstellung des Cystins. Von R. L. Maly. — Es wurden Aldehydammoniak und Rhodankalium in Wasser gelöst und unter Zusatz von Salzsäure im Wasserbade langsam fast zur Trockene abgedampft. Der Salzrückstand war vollkommen löslich in Wasser, kaum gelb gefärbt, und die Lösung gab auf das Ausgezeichnetste mit einer kalischen Lösung von Bleioxyd die bekannte Cystinreaction; jedoch liess sich weder aus der sauren Lösung mit Ammoniak, noch aus der alkalischen mit Essigsäure etwas ausfällen, und überhaupt auf keine Weise daraus Cystin abscheiden. Nach einigen weiteren Versuchen zeigte sich die Erwartung der Cystinbildung nicht bestätigt, und die täuschende Reaction hervorgerufen durch die aus dem Rhodankörper entstandene kleine Menge Persulfocyansäure, die mit neutralem Bleiacetat einen beim Kochen sich nicht im Geringsten verändernden Niederschlag giebt, während kalische Bleilösung damit Schwefelblei erzeugt. (Akad. z. Wien. 58 [1868].)

Ueber die durch Auflösen von Salzen zu erzielende Temperaturerniedrigung. Von Fr. Rüdorff. — Die Temperaturerniedrigung, welche beim Auflösen eines Salzes eintritt, wird im Allgemeinen um so bedeutender sein, jemehr von demselben Salze in Wasser gelöst wird. Da sich aber bei einer bestimmten Temperatur nur eine bestimmte Salzmenge in Wasser löst, so wird man das Maximum der Temperaturerniedrigung dann erreichen, wenn man Salz und Wasser in dem Verhältniss zusammenbringt, in welchem sie eine bei der zu erzielenden niedrigen Temperatur gerade gesättigte Lösung bilden. Jede dieses Verhältniss überschreitende Menge Wasser oder Salz wird man unnützer Weise mit abkühlen müssen und daher das Maximum der Temperaturerniedrigung nicht erreichen. Dieser Umstand ist bei allen früheren Versuchen ausser Acht gelassen, und daher die so geringe Uebereinstimmung unter den Angaben verschiedener Beobachter erklärlich. Wendet man aber Salz und Wasser genau in dem Verhältniss an, in welchem sie eine gesättigte Lösung bilden, so dauert es eine lange Zeit, bis sich die letzte Menge des Salzes völlig gelöst hat, und es tritt dann der Einfluss der umgebenden Luft in merklicher Weise hervor. Es ist dafür zu sorgen, dass die Zufuhr von Wärme während der Zeit des Auflösens eine möglichst geringe sei. Dieses ist aber nur dann zu erreichen, wenn die Bildung einer gesättigten Lösung in kürzester Zeit erfolgt. Durch möglichst feine Zertheilung des Salzes, Umrühren des Gemisches und einen das Löslichkeitsverhältniss um wenige Gramm übersehreitenden Ueberschuss von Salz wird man am sichersten zum Ziele gelangen. Ein geringer Ueberschuss von Salz wirkt weniger merklich auf das Endresultat ein, als wenn man längere Zeit zur völligen Lösung des Salzes gebraucht. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass das höchst fein pulverisirte Salz und die erforderliche Menge Wasser in dünnwandigen Bechergläsern 12—18 Stunden in einem Raum von nahezu constanter Temperatur neben einander aufgestellt wurden, so dass beide eine gleiche und zwar die Temperatur des Zimmers angenommen hatten. Die Mischung geschah durch Zugiessen des Wassers zum Salz und Umrühren mit einem empfindlichen Thermometer. Das Maximum der Temperaturerniedrigung erfolgte in höchstens 1 Minute. Die Versuchsresultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt und sind die Angaben die Mittel aus mehreren Versuchen, welche um höchstens 0,2° von einander abweichen.

	Löslich in 100 Wasser	Gemischt mit 100 Wasser	Die Temperatur sinkt: von	bis	um
Alaun kryst.	10	14	+10,8° C.	+ 9,4°	1,4°
Chlornatrium	35,8	36	12,6	+ 10,1	2,5
Schwefels. Kali	9,9	12	14,7	+ 11,7	3,0
Phosphors. Natron kryst.. .	9,0	14	10,8	+ 7,1	3,7
Schwefels. Ammon	72,3	75	13,2	+ 6,8	6,4
Schwefels. Natron kryst. . .	16,8	20	12,5	+ 5,7	6,8
Schwefels. Magnesia kryst. .	80	85	11,1	+ 3,1	8,0
Kohlens. Natron kryst. . .	30	40	10,7	+ 1,6	9,1
Salpeters. Kali	15,5	16	13,2	+ 3,0	10,2
Chlorkalium	28,6	30	13,2	+ 0,6	12,6
Kohlens. Ammon	25	30	15,3	+ 3,2	12,1
Essigs. Natron kryst. . . .	80	85	10,7	− 4,7	15,4
Chlorammonium	28,2	30	13,3	− 5,1	18,4
Salpeters. Natron	69	75	13,2	− 5,3	18,5
Unterschwefligs. Natron kryst.	98	110	10,7	− 8,0	18,7
Jodkalium	120	140	10,8	− 11,7	22,5
Chlorcalcium kryst. . . .	200	250	10,8	− 12,4	23,2
Salpeters. Ammon	55	60	13,6	− 13,6	27,2
Schwefelcyanammonium . .	105	133	13,2	− 18,0	31,2
Schwefelcyankalium . . .	130	150	10,8	− 23,7	34,5

Die absoluten Mengen der angewandten Substanzen betrugen zwischen 250—500 Grm. Wasser und der entsprechenden Salzmenge. Bei kleineren Mengen ist der Einfluss des Mischgefässes ein merklicher, so dass bei allen Salzen die Temperaturerniedrigung mit der Menge der angewandten Substanzen bis zu 200 Grm. Wasser hin grösser wird, von da ab zeigt sie sich constant. Durch besondere Versuche ist festgestellt worden, dass man bei Anwendung einer verhältnissmässig grösseren Salzmenge als in obiger Tabelle angegeben eine erheblich geringere Temperaturerniedrigung erhält. Auch beim Auflösen eines nicht sehr fein pulverisirten Salzes erzielt man eine von der oben mitgetheilten abweichende Abkühlung. Da bei einigen Salzen die Löslichkeit mit der Temperatur sehr bedeutend steigt und die durch Auflösung zu bewirkende Temperaturerniedrigung bei demselben Salz von der Menge des sich lösenden Salzes abhängt, so wird man bei einer anderen als der oben angegebenen Anfangstemperatur auch eine andere Abkühlung beobachten. So sank die Temperatur beim Auflösen der entsprechenden Menge Salpeter im Wasser von 23,0° auf 10,2°, also um 12,8°, während bei 13,2° die Temperaturerniedrigung nur 10,2° betrug. Es ist also bei derartigen Angaben die Anfangs- und Endtemperatur und nicht die Anzahl von Graden anzugeben, um welche die Temperatur sinkt. Die durch Auflösen eines Salzes in Wasser zu erzielende Temperaturerniedrigung kann nie unter den Gefrierpunct der betreffenden Salzlösung herabgehen, denselben aber unter Umständen erreichen. Es sank die Temperatur beim Mischen von Wasser mit der entsprechenden Menge Salpeter von 0° auf — 2,7°, Soda kryst. von 0° auf — 2,0°, salpeters. Ammon von 0° auf — 16,7°. Die Gefrierpuncte der gesättigten Lösungen obiger Salze sind — 2,8°, — 2,0° und — 16,7, wie in einer früheren Arbeit (Pogg. Ann. 122, 341) gezeigt wurde. Unter den in obiger Tabelle enthaltenen Salzen ist vorzugsweise das Rhodankalium geeignet, um die durch Auflösen eines festen Körpers bewirkte Abkühlung zu zeigen. Löst man etwa 500 Grm. Rhodankalium in 400 Cc. Wasser und rührt die Flüssigkeit mit einem halb mit Wasser gefüllten Reagenzglase um, so ist in 2 bis Minuten das Wasser zu einem Eiscylinder erstarrt. Auch zur künstlichen Eisbereitung möchte dieses Salz das geeignetste sein.

Bei Angabe der in der ersten Columne obiger Tabelle enthaltenen Lös-

lichkeitsverhältnisse wurde den von Mulder (Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water. Rotterdam 1864. s. d. Z. N. F. 2, 289) angegebenen Zahlen gefolgt. Nur beim Rodankalium und Rhodanammonium sah Verf. sich genöthigt, durch besondere Versuche die Löslichkeit festzustellen. Er fand, dass sich in 100 Theilen Wasser bei 0° 177,2 Theile und bei 20° 217,0 Theile Schwefelcyankalium, bei 0° 122,1 Theile und bei 20° 162,2 Theile Schwefelcyanammonium lösen, woraus dann die in obiger Tabelle angegebenen Zahlen durch Interpolation hergeleitet wurden.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 68.)

Rheinisches Buchenholztheerkreosot. Von S. Marasse. — Das rheinische Buchenholztheerkreosot kann man durch wiederholte fractionirte Destillation in drei bei constanten Temperaturen siedende Theile zerlegen, deren erster bei 184° übergeht, während der zweite bei 200—203°, der dritte bei 217—220° siedet. Der bei 184° siedende Theil erstarrt beim Erkalten und ist Phenylalkohol. Das bei 200—203° siedende Destillat ist ein Gemenge von Guajacol (Siedep. 200°) und Cresylalkohol (Siedep. 203°).

Der bei 217—220° siedende Theil, in welchem Hlasiwetz und H. Müller Kreosol nachgewiesen haben, wurde mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt; Verf. erhielt dabei Jodmethyl, Homobrenzkatechin und Phlorylalkohol. Letzterer Körper wurde durch fractionirte Destillation aus dem Gemenge abgeschieden, er siedet bei 220° und gab bei der Elementaranalyse Zahlen, welche genau mit der für die Formel des Phlorylalkohols $C_8H_{10}O$ berechneten übereinstimmen.

Reines Guajacol mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt giebt keine Spur von Chinonen, wohl aber entstand das von v. Gorup-Besanez (diese Zeitschr. N. F. 2, 611; 3, 298; 4, 392) beschriebene gechlorte Chinon mit 7 Atomen Kohlenstoff beim Behandeln des Buchenholzkreosots vom Siedepunct 200—203° mit den erwähnten Reagentien. Nachdem in dem höher siedenden Theil des Buchenkreosots das Vorkommen von Phlorylalkohol nachgewiesen wurde, ist dadurch auch die Entstehung des gechlorten Chinons mit 8 Atomen Kohlenstoff bei der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali, und des Phlorons $C_8H_8O_2$ bei der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf höher siedendes Kreosot (v. Gorup-Besanez und v. Rad, diese Zeitschr. N. F. 4, 560) befriedigend erklärt, besonders da schon Rommier und Bouilhon (Jahresber. 1862, 322) bei der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf den zwischen 195° und 220° siedenden Theil des sauren Steinkohlentheeröls Phloron dargestellt haben.

Das rheinische Buchenholztheerkreosot besteht daher aus folgenden Verbindungen:

Phenolreihe:	*Guajacolreihe:*
$C_6H_5(OH)$ (Siedep. 184°) Phenylalkohol	$C_6H_4.OCH_3.OH$ (Siedep. 200°) Guajacol
$C_6H_4.CH_3.OH$ (Siedep. 203°) Cresylalkohol	$C_6H_3.CH_3.OCH_3.OH$ (Siedep. 217°) Kreosol
$C_6H_3.(CH_3)_2OH$ (Siedep. 220°) Phlorylalkohol	

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 71.)

Das galvanische Verhalten des Palladiums. Von J. C. Poggendorff. — Wird in verdünnter Schwefelsäure eine Palladiumplatte von 28 Mm. Breite, 118 Mm. Länge und nur 0,1 Mm. Dicke durch eine kleine Grove'sche Batterie von zwei Elementen in der Weise mit einer nur 8 Mm. von der Palladiumplatte entfernten Platinplatte verbunden, dass sich das Palladium mit Wasserstoff beladen muss, so sieht man dasselbe schon nach wenigen Minuten sich vom Platin abbiegen und ganz beträchtlich krümmen. Nach ungefähr einer Viertelstunde hat diese Krümmung ihr Maximum erreicht. Nun tritt eine entgegengesetzte Krümmung ein, vermöge welcher die Platte

sich anfangs gerade richtet, dann noch mehr dem Platin zu biegt, und endlich mit demselben in Berührung kommt, wodurch dann der electrolytische Process seine Endschaft erreicht. Der Grund dieser doppelten Krümmung der Palladiumplatte ist offenbar einfach der, dass sich zuerst ihre dem Platin zugewandte Seite und später die andere mit Wasserstoff sättigt. Ist hierdurch die Ausdehnung des Palladiums bei Aufnahme von Wasserstoff dargethan, so lässt sich andererseits die Zusammenziehung des Metalls bei Austreibung des Gases fast noch augenfälliger machen. Dazu ist nur erforderlich, dass man die Platte, nachdem sie auf das Maximum ihrer ersten Krümmung gekommen ist, aus der Flüssigkeit nimmt, abspült, abtrocknet und über eine Weingeistflamme bringt. Sowie sie hinreichend heiss geworden ist, krümmt sie sich in entgegengesetztem Sinn ausserordentlich rasch und so stark, dass sie förmlich aufgerollt erscheint. Schliesslich mag noch bemerkt sein, dass, wiewohl es Graham und Würtz nicht geglückt ist, auf rein chemischem Wege ein Palladiumhydrür darzustellen, doch eine solche Verbindung durch den electrischen Process gebildet zu werden scheint. Denn die verdünnte Schwefelsäure, in welcher dieser Process vorgenommen wird, färbt sich intensiv braun, ohne sich zu trüben oder etwas abzusetzen. Eine Lösung von ätzendem Kali oder Ammoniak, welche nach einer vor vielen Jahren vom Verf. gemachten Beobachtung, durch das Tellur eine so schön und tief rothe Färbung bekommt (Monatsber. d. Acad. f. 1848), bleibt dagegen mit Palladium wasserklar und ungefärbt.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 74.)

Das Verkupfern von Gusseisen nach dem Weil'schen Verfahren. Von Dr. Kunheim. — Die zu verkupfernden Gegenstände werden nach Herstellung einer reinen, metallischen Oberfläche mit einem Zinkdraht in Windungen von etwa 6 Zoll Entfernung umwickelt und mit dem Drahte zugleich in der Flüssigkeit aufgehängt. Zur Herstellung der Verkupferungsflüssigkeit löst man 800 Grm. caustische Soda in 10 Liter Wasser, fügt dann 1500 Grm. Seignette-Salz und 350 Grm. schwefelsaures Kupfer hinzu. Zur Erzeugung eines Bronceüberzuges braucht man in obiger Lösung nur den Gehalt an Kupfer um etwa das 2—3fache zu vermehren. Die Stärke der Reaction ist der Stärke der Alkalität proportional.

(Schweiz. Polyt. Zeitschr. 1868, 114.)

Ueber eine Verunreinigung des Kalisalpeters. Von R. Böttger. — Fast aller Kalisalpeter des Handels, selbst der sogenannte „gereinigte Salpeter" soll durch salpetrigsaures Kali verunreinigt sein. Dies wird darin seinen Grund haben, dass dem Chilisalpeter, den man allgemein zur Darstellung des Kalisalpeters anwendet, salpetrigsaures Natron anhängt, welches durch Umkrystallisiren nicht vollständig entfernt wird.

(Polyt. Notizbl. 1868, 272.)

Darstellung des kohlensauren Lithions aus Lepidolith. Von M. Mierzinski. — Das Verfahren ist folgendes: 25 Pfund gepulverter Lepidolith werden mit 30 Pfund englischer Schwefelsäure 24 Stunden digerirt, dann in einem Tiegel so lange geschmolzen, bis alle überschüssige Schwefelsäure ausgetrieben ist. Die zurückbleibende Masse wird mit heissem Wasser ausgezogen, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Die schwefelsauren Salze des Eisens, Mangans und der Thonerde werden durch kohlensaures Ammoniak entfernt. Die Schwefelsäure des hiervon erhaltenen Filtrats wird durch Chlorbaryum ausgefällt. Die Flüssigkeit, die nur noch Chlorlithium und Chlorkalium enthält, wird zur Trockne verdampft und ersteres mit Alkohol ausgezogen. Die syrupartige Lithiumlösung, die nach dem Abdestiliren des Alkohols bleibt, wird mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und der Niederschlag mit Alkohol gewaschen. (Polyt. Notizbl. 1868, 218.)

Ueber Schwefelsalze. Von Emil Masing. — Bei Einwirkung von Natriumsulfarseniat auf eine wässerige Lösung der Alkaloidsalze wurden folgende Beobachtungen gemacht.

Chinin kalt gefällt gab sofort einen milchigen Niederschlag, der bald schwefelgelb wurde und im Ueberschuss des Fällungsmittels sich löste. Mehrere Analysen ergaben die Formel $Ch_2.H_2S + As_2S_5$. Diese Verbindung auf die Weise zu erhalten, dass Chininsulfat in alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem dreifach Schwefelarsen in einer Glasröhre mehrere Tage erhitzt wurde, gelang nicht. Konnte jedoch durch 24 stündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von arsensaurem Chinin erhalten werden. Cinchonin bei 30° gefällt gab einen weissen, bald gelbwerdenden voluminösen Niederschlag, ebenfalls im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Nach dem Stehen während 24 Stunden hatte sich der Niederschlag theilweise zu kugeligen Drusen umgewandelt. In der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit war kein Cinchonin mehr nachweisbar. Strychnin gab einen hellgelben voluminösen Niederschlag, der sich schon nach einer Stunde theilweise in haarförmige Krystalle umgelagert hatte. Atropin schied sich nur aus concentrirter Lösung in gestreiften, säulenförmigen Krystallen ab. Das essigsaure Berberin wurde sogleich als amorpher brauner Niederschlag gefällt. Derselbe hatte sich nach 3 Tagen zersetzt unter Bildung haarförmiger Krystalle (Berberin?). Codein bildet eine schwerlösliche, gelbe, amorphe Verbindung, die nicht krystallinisch wurde. Aconitin wird wie Codein gefällt, aber der Niederschlag wird krystallinisch. Veratrin verhält sich wie Codein. Narkotin gab in Folge der leichten Zersetzbarkeit seiner Salze keine Fällung. Anilinsulfat gab auch keinen Niederschlag. Die Trimethylaminverbindung zerfällt beim Trocknen. Versucht wurde auch die Darstellung von Aethylsulfarseniat. Natriumsulfarseniat wurde zu dem Zweck mit Jodäthyl in einer Glasröhre eingeschmolzen und 2 Tage auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der erhaltenen klaren Flüssigkeit schieden sich nach mehrtägigem Stehen lange orangerothe, haarförmige Krystalle aus, sie sind etwas löslich schon im kalten Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, Benzin schien sie nicht zu lösen. (Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1868, 479.

Ueber das Verhalten des übermangansauren Kalis zu einigen organischen Körpern. Von G. Langbein. — Die angestellten Versuche zeigen, dass Rohrzucker, Milchzucker, Stärke und Gummi durch das übermangansaure Kali vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden, wobei wahrscheinlich gleiche Mengen isomerer Körper gleiche Mengen Chamäleonlösung reduciren. Ammoniak und seine Salze werden nicht oxydirt weder in saurer noch alkalischer Lösung; so auch verhalten sich Harnstoff, Benzoë- und Bernsteinsäure. Die Weinsäure wird dagegen oxydirt. Auch wirkt das Naphtalin reducirend auf das übermangansaure Kali ein. Ob die Oxydation eine vollständige, konnte nicht ermittelt werden.

(Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1868, 573.)

Ueber das ätherische Oel des Porst oder wilden Rosmarins, Ledum palustre, L. Von Julius Trapp. — Das aus den Blättern und Blüthen dieser Pflanze durch Destillation erhaltene ätherische Oel bildet eine krystallinische, fettige Masse von weiss gelber Farbe, durchdringendem Geruch, brennendem Geschmack und schwach saurer Reaction. Sie besteht aus einer flüssigen gelben und einer krystallinischen seidenglänzenden Verbindung. Beide wurden annähernd durch Filtration durch einen mit Glasstücken verstopften Trichter getrennt. Aus der ablaufenden Flüssigkeit schieden sich nach dem Stehen noch zolllange Nadeln der festen Verbindung ab. Durch Abpressen zwischen Fliesspapier und wiederholte Krystallisation aus Alkohol kann die feste Verbindung leicht erhalten werden.

(Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1868, 637.)

Chemische Untersuchung des Milchsaftes der Antiaris toxicaria. Von J. E. de Vry und E. Ludwig. — Dieser Milchsaft ist gelblich, dünnflüssig, vom spec Gewicht 1,06 bei 22°. Weder beim Mischen mit Aether, noch in der Siedhitze gerinnt derselbe. In 100 Th. sind 37,9 Th. feste Bestandtheile enthalten, von welchen 0,62 anorganisch sind. Aus der vollständig getrockneten Masse lassen sich mit Benzol 30 Proc. ausziehen, der Rückstand enthält dann noch 23 Proc. mit Alkohol ausziehbare Stoffe.

1. *Untersuchung der Lösung im Steinöl.* Die eingetrocknete Masse wurde mit Steinöl behandelt, die Lösung abfiltrirt, und das Lösungsmittel durch Destillation entfernt. Der hierbei erhaltene Rückstand wurde mit Natronlauge gekocht zur Verseifung der Fette und mit Alkohol aufgenommen, wobei ein unlöslicher nicht weiter untersuchter kautschukähnlicher Rückstand blieb. Aus der eingedampften alkoholischen Lösung schieden sich beim Lösen mit Aether schneeweisse, federförmige Krystalle eines indifferenten Harzes, genannt krystallisirtes Antiarharz ($C = 83$ Proc.; $H = 11,88$ Proc. u. $O = 4,26$ Proc.), ab. Dasselbe sieht im trockenen Zustande dem schwefelsauren Chinin sehr ähnlich. Das krystallisirte Antiarharz ist wasserfrei und schmilzt bei 100°. In Eisessig löst es sich und scheidet sich aus dieser Lösung wieder krystallisirt ab. Aus der Mutterlauge der ätherischen Lösung erhielt man nach dem Entfernen von ölsaurem Natrium durch Wasser, dem etwas Natronlauge zugesetzt war, und nach dem Eindampfen ein sprödes, amorphes durchsichtiges Harz, das sich von dem ersteren durch seine Unlöslichkeit in Eisessig unterscheidet.

2. *Untersuchung der alkoholischen Lösung.* Der beim Auskochen mit Steinöl gebliebene Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen, die eingetrocknete Lösnng wieder mit Wasser aufgenommen. Aus dieser wässerigen Lösung fiel mit essigsaurem Blei ein schmutzig weisser Niederschlag. Durch Zerlegung dieses Bleisalzes wurde eine Säure erhalten, die ein lösliches Baryumsalz gab, welches noch nicht weiter untersucht worden ist. Das Filtrat des Bleiniederschlages gab nach dem Entfernen des Bleis beim Verdampfen krystallinische, farblose, glänzende Blättchen von Antiarin ($C = 61,23$ Proc; $H = 8,09$ Proc. u. $O = 30,68$ Proc.), einer stickstofffreien, in Alkohol und Wasser leicht löslichen, in Aether unlöslichen Verbindung, die schon bei 100° vollständig ihr Krystallwasser abgiebt und bei noch höherer Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt. Das Antiarin reagirt neutral nnd geht weder mit Säuren, Basen oder Metallsalzen Verbindungen ein. Gold- und Platinchlorid lösen es beim Erwärmen auf und scheiden es beim Erkalten wieder krystallisirt ab. Durch conc Schwefelsäure wird es mit intensiv brauner Farbe gelöst. Aus dem getrockneten Milchsafte wurden etwa 4 Proc. Antiarin gewonnen. Neben dieser Verbindung enthält die Mutterlauge auch noch einen zuckerähnlichen Körper, dessen Reindarstellnng noch nicht gelang. Derselbe ist sehr hygroskopisch, in Alkohol leicht, in Aether unlöslich, wird mit essigsaurem Blei nicht gefällt, reducirt Kupferlösungen, zeigt keine Ablenkung der Polarisationsebene nnd ist der Krystallisation des Antiarins sehr hinderlich.

3. Der in Benzol nnd Alkohol unlösliche Rückstand besteht zum grössten Theil aus einem Albuminkörper, dieser, wie auch die anderen darin enthaltenen Bestandtheile des Rückstandes sind noch nicht rein dargestellt.

(Akad. z. Wien. 57, 56 [1868].)

Ueber einige neue Reactionen des Phosphors. Phosphorzink auf nassem Wege. Von J. Nicklès. — In fein vertheiltem Zustande verhält sich der Phosphor gegen Reagentien anders als in compactem. In der als Rattengift angewandten Phosphorpaste z. B. schwärzt er sich weder in Berührung mit Ammoniak, noch mit Kalilauge und bleibt auch farblos in einer Kupfervitriollösung. Diese Lösung wird indess durch eine Lösung von Phosphor in Oel, Alkohol oder Schwefelkohlenstoff unter Abscheidung von braunem Phosphorkupfer zersetzt. Wendet man anstatt des Kupfervitriols eine Lösung von Kupferchlorid an, so scheidet eine Lösnng von Phosphor in reinem (schwefelfreiem) Schwefelkohlenstoff zuerst einen gelblich weissen

Niederschlag von Kupferchlorür ab, der sich nur ganz allmälig schwärzt. Aus Quecksilberchloridlösung wird Calomel gefällt. Aus einer ammoniakalischen Kupfervitriollösung wird durch eine Stange Phosphor metallisches Kupfer, durch eine Phosphorlösung dagegen braunes pulveriges Phosphorkupfer gefällt. Wird eine Phosphorstange in eine mit überschüssigem Kali versetzte Zinklösung gestellt, so schwärzt sie sich und entwickelt einige Blasen Phosphorwasserstoff. Mit einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff entsteht ein weisser milchiger Niederschlag von Phosphorzink, der beständig Gasblasen entwickelt. Wendet man einen Ueberschuss von Phosphorlösung an, so wird alles Zink aus der Lösung gefällt. Der Niederschlag leuchtet im Dunkeln, zersetzt sich mit Wasser und lässt sich nicht in reinem Zustande erhalten. Behandelt man ihn im Wasserbade mit Kohlensäure, so giebt er viel Phosphor ab und es bleibt ein weisses, vor dem Löthrohr unschmelzbares Pulver zurück, welches etwas Phosphor und ein Sulfocarbonat enthält und welches bei Rothglühhitze unter Abscheidung von Kohle sich schwärzt. Salzsäure löst den Niederschlag von Phosphorzink rasch und unter Aufbrausen; Salpetersäure greift ihn heftig an, mischt man ihn mit chlorsaurem Kali und bringt das Gemisch mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so tritt Feuererscheinung auf. — Aehnliche Erscheinungen entstehen bei Anwendung einer alkalischen Bleilösung. Die Phosphorlösung giebt sofort einen Niederschlag von phosphorsaurem Blei und Phosphorblei. Eine Lösung von weinsaurem Eisenoxyd in Kalilauge giebt keine Fällung. (J. pharm. 9, 99.)

Ueber die Schönbein'sche Reaction auf Blausäure. Von Eug. Lebaigne. — Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass die sehr empfindliche Reaction auf Blausäure, welche Schönbein angegeben hat (s. diese Zeitschr. N. F. 4, 503) zu Täuschungen Veranlassung geben kann, weil das in eine Kupfervitriollösung eingetauchte Guajac-Papier durch viele andere Dämpfe und Lösungen gebläut wird, so z. B. von den Dämpfen der Salpetersäure, der Untersalpetersäure, der unterchlorigen Säure, des Chlorkalks, des Jods, Broms, Ammoniaks und Ozons, von den Lösungen von verdünnter Schwefelsäure (wahrscheinlich wegen eines Gehaltes von Spuren von Salpetersäure), Chromsäure, chromsaurem Kali, salpetersaurem und chlorsaurem Kali (langsam), übermangansaurem Kali und wahrscheinlich noch von vielen anderen Körpern. (J. pharm. 9, 107.)

Ueber einen neuen, dem Tyrosin und Leucin ähnlichen Körper. Von R. Theile. — 154 Grm. Vitellin 14 Tage lang mit 100 Grm. Kali und Wasser behandelt und dann filtrirt, hinterliessen phosphorsaure Erden und eine weisse, in Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{10}H_{16}NO_9$ (C = 6 u. s. w.). Die Verbindung löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in wasserfreiem Alkohol und Aether. Die Verbindung schmilzt beim Erhitzen zu einer rothbraunen Flüssigkeit und verflüchtigt sich dann in weissen Flocken. Auf dem Platinblech erhitzt wird die Masse beim Befeuchten mit Salpetersäure gelb. Die wässerige Lösung der Verbindung wird durch Ammoniak, Barythydrat und Natron *nicht* gefällt, mit Natron scheint eine leicht lösliche, krystallisirte Verbindung zu entstehen. Mit Salzsäure giebt dieser Stoff eine krystallisirte Verbindung, Salpetersäure scheint eine Nitroverbindung zu erzeugen. Mit Platinchlorid, essigsaurem Kupfer, Quecksilberchlorid entsteht keine, wohl aber mit salpetersaurem Quecksilberoxyd eine weisse, flockige Fällung. Phosphormolybdänsäure, Jodkalium, salpetersaures Quecksilberoxydul und schwefelsaures Zink geben keine Fällung. Möglicherweise ist die Verbindung schon von Bopp (Ann. Ch. Pharm. 69, 28 u. 29) beobachtet worden. (Jen. Zeitschr. 1868, 280.)

Ueber Salicylverbindungen.

Nach Versuchen von Ad. Schröder und Ad. Prinzhorn mitgetheilt von K. Kraut.

(Ann. Ch. Pharm. 150, 1.)

1. *Aethylosalicylsäure* $C_9H_{10}O_3$. Aethylosalicylsaures Methyl siedet nach Verf. gegen 265°; aus demselben wurde das Baryumsalz dargestellt, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und durch Salzsäure zerlegt. Die ausgeschiedene Säure wurde in Aether gelöst, die Lösung gewaschen und der Aether verdunstet. Aethylosalicylsäure ist ein farb- und geruchloses Oel, welches völlig wasserfrei in der Kälte sehr langsam strahlig krystallisirt. Bei — 16° wurde die flüssige Säure zur dickflüssigen, fast festen, amorphen Masse, die erst nach dem Herausnehmen aus der Kältemischung sich in bei 19,3 — 19,5° schmelzende Krystalle verwandelte. Reagirt sauer, zerfällt gegen 300° in Kohlensäure und Phenetol, löst sich etwas in kaltem, leicht in heissem Wasser, destillirt in geringen Mengen mit Wasserdämpfen über, färbt Eisenoxydsalze nicht. — *Baryumsalz* $(C_9H_9O_3)_2Ba$; löst sich in Wasser in allen Verhältnissen, bleibt beim Verdunsten als amorpher Gummi; krystallisirt aus absolutem Alkohol in verfilzten Nadeln, fällt aus alkoholischer Lösung durch Aetherzusatz. — *Calciumsalz* $(C_9H_9O_3)_2Ca$; krystallisirt aus Wasser in mikroskopischen Nadeln. — *Bleisalz* $(C_9H_9O_3)_2Pb + 2H_2O$; feine Nadeln, durch Fällung des Baryumsalzes mit Bleizucker und Umkrystallisiren aus heissem Wasser; verliert das Krystallwasser bei 150°, schmilzt dabei. — *Kupfersalz* $(C_9H_9O_3)_3Cu_2OH$; fällt als blaues Krystallpulver aus dem Baryumsalz durch Kupferacetat; unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, färbt sich durch Essigsäure grün. — *Silbersalz* $C_9H_9O_3Ag$; weisser Niederschlag, krystallisirt aus kochendem Wasser in Nadelbüscheln, schwärzt sich nicht am Licht.

2. *Aethylonitrosalicylsäure* $C_9H_9(NO_2)O_3$; zu erhalten durch Abdampfen der Aethylosalicylsäure mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und Umkrystallisiren aus kochendem Wasser; oder durch 6- bis 7stündiges Erhitzen von Nitrogaultheriaöl mit Kali und Jodäthyl im Wasserbad, Verseifen des entstandenen Methyläthers mit Kalilauge und Entfernen unveränderter Nitrosalicylsäure als halbsaures Baryumsalz. Krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen seideglänzenden Blättchen, schmilzt bei 161° (aus Aethylosalicylsäure) bis 161,2° (aus Nitrogaultheriaöl), erstarrt beim Erkalten krystallinisch, sublimirt unverändert; färbt Eisenchlorid nicht; löst sich kaum in kaltem, leicht in kochendem Wasser, sowie in Weingeist und Aether. Wahrscheinlich identisch mit der von Perkin (diese Zeitschr. N. F. 3, 559) aus Aethylsalicylwasserstoff erhaltenen Säure (Schmelzp. 163°). — *Baryumsalz* $[C_9H_8(NO_2)O_3]_2Ba + 2H_2O$; farblose, glänzende, kurze Säulen, oft kreuzförmig verwachsen; färbt sich am Licht gelb, löst sich ziemlich

leicht in kaltem Wasser. — Das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag, der aus kochendem Wasser in Nadeln krystallisirt.

3. *Methylonitrosalicylsäure* $C_8H_7(NO_2)O_3$. Durch Eintragen von Methylosalicylsäure in kalte rauchende Salpetersäure und Fällen mit Wasser oder durch Abdampfen mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. erhalten. Feine farblose Nadeln, schmilzt bei 149°, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, sublimirt unzersetzt, löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, sowie in Alkohol und Aether; röthet Eisenchlorid nicht.

4. *Isopropylosalicylsäure* $C_{10}H_{12}O_3$; analog der Aethylverbindung zu erhalten, von etwa beigemengter Salicylsäure durch Kochen mit überschüssigem Kalk zu trennen. Farbloses durchsichtiges Oel, wird bei — 20° dickflüssig, ohne zu krystallisiren, erstarrt auch nicht bei sehr langem Stehen neben Vitriolöl. Reagirt stark sauer, mischt sich mit Alkohol und Aether, löst sich kaum in kaltem, etwas in heissem Wasser; die Lösung trübt sich beim Erkalten milchig, lässt beim Kochen etwas Säure mit den Wasserdämpfen übergehen; färbt Eisenchlorid nicht. — *Calciumsalz* $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$; feine zu Büscheln vereinigte Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser. — *Baryumsalz* $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba + H_2O$; wird aus wässeriger Lösung als Gummi, durch Ueberschichtung der weingeistigen Lösung mit Aether in Nadeln erhalten. — *Silbersalz* $2C_{10}H_{11}O_3Ag + H_2O$; krystallisirt aus kochendem Wasser in Nadelbüscheln, schwärzt sich nach dem Trocknen nicht mehr am Licht. — *Methyläther* $C_{10}H_{11}O_3CH_3$; durch Erhitzen von Gaultheriaöl mit Jodisopropyl und weingeistigem Kali. Schwach gelbes Oel, Siedep. etwa 250°, spec. Gew. 1,062 bei 20°; dunkelt am Licht, löst sich leicht in Weingeist und Aether, färbt Eisenchlorid nicht. — Aus dem Aether entsteht durch Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak das *Amid* $C_{10}H_{11}O_2.NH_2$; feine federartige Nadeln, löslich in Ammoniakwasser, Kalilauge, Weingeist und Aether, schmilzt unter wenig heissem Wasser und löst sich dann.

5. Bei *Oxydation der Salicylsäure* mit einer Lösung, die 8 Proc. Kaliumbichromat und die richtige Menge Schwefelsäure enthält, entstehen auf 100 Thl. Salicylsäure 150 bis 168 Thl. Kohlensäure, daneben Ameisensäure.

6. *Acetylosalicylsäure* $C_9H_8O_4$; ist bereits von v. Gilm (Ann. Ch. Pharm. 112, 180) durch Einwirkung von Chloracetyl auf Salicylsäure erhalten worden. Der nämliche Körper entsteht bei der Einwirkung von Chloracetyl auf salicylsaures Natrium, bei welcher Gerhardt (Ann. Ch. Pharm. 87, 162) die Bildung von Salicylessigsäureanhydrid annahm; er lässt sich dem Product der Einwirkung durch Aether entziehen, hinterbleibt nach dem Abdestilliren des letzteren als fast farbloses, bald krystallisirendes Oel. Aus kochendem Wasser krystallisirt die Acetylosalicylsäure in feinen, sehr lockeren Nadeln; sie reagirt stark sauer, schmilzt und erstarrt nach dem Schmelzen wieder krystallinisch, wenn sie nicht über den Schmelzpunct hinaus erhitzt wurde. Die eben geschmolzene Säure erstarrt bei 118° (Säure aus Salicyl-

säure) bis 118,5° (Säure aus salicyls. Natrium). Löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, schmilzt beim Erhitzen mit Wasser, ohne bei anhaltendem Kochen mit Wasser eine bemerkbare Zersetzung zu erleiden; die heisse wässerige Lösung wird beim Erkalten milchig, setzt dann Krystalle ab. Färbt Eisenchlorid wie Salicylsäure; löst sich leicht in Weingeist, Aether und Benzol, zerlegt Carbonate, wird durch Säuren unverändert gefällt; überschüssiges heisses Barytwasser bildet srlicylsaures und essigsaures Salz. Durch Erhitzen mit Ammoniak entsteht salicylsaures Ammoniak, wahrscheinlich neben Acetamid, aber kein Salicylamid; Verf. hat sich überzeugt, dass unter den eingehaltenen Verhältnissen Salicylamid nicht in Ammoniaksalz übergeht. Erhitzt man das Gemenge von Chloracetyl und Salicylsäure längere Zeit am Rückflusskühler auf 130 bis 140°, so gesteht das Product beim Erkalten nicht oder nur theilweise zum Krystallbrei, riecht stark nach Essigsänre und hinterlässt beim Auskochen mit Wasser ein gelbes Oel. Letzteres entsteht auch unter gleichzeitiger Bildung von Essigsäureanhydrid beim Erhitzen von Acetylosalicylsäure auf 140 bis 170°. Dieser Körper ist

7. *Salicylosalicylsäure* $C_{14}H_{10}O_5$, gewöhnlich Salicylsäureanhydrid genannt. Er wird rein erhalten, indem man das Oel mit mit Wasser auskocht, das Ungelöste in Aether löst, mit Thierkohle entfärbt, entwässert und verdunstet. Durchsichtige, amorphe, hell gelbe Masse, die erst nach längerem Stehen neben Vitriolöl und nach dem Erwärmen hart, spröde und zerreiblich wird; löst sich leicht in Weingeist, Aether und Benzol. Verf. schreibt diesem Körper die Formel $\begin{matrix}OC_6H_4.COOH\\CO.C_6H_4.OH\end{matrix}$ zu; als Beweis für deren Richtigkeit betrachtet er folgende Reactionen: die Salicylosalicylsäure bildet mit Alkalicarbonaten ein in Wasser leicht lösliches, durch überschüssiges Natriumcarbonat oder Kochsalz in Flocken fällbares Salz, aus dem Säuren sie unverändert abscheiden; sie bildet mit wässerigem Ammoniak Salicylamid und salicylsaures Ammoniak; sie scheidet endlich bei weiterem Erhitzen nochmals Wasser aus nach der Gleichung:

$$2C_{14}H_{10}O_5 = C_{28}H_{18}O_9 + H_2O$$

Die Verbindung $C_{28}H_{18}O_9$ nennt Verf.

8. *Trisalicylosalicylsäure.* Erhitzt man Acetylosalicylsäure, bis die Entwicklung von Essigsäureanhydrid vorüber, und die Temperatur auf 200° gestiegen ist, so beginnt eine schwache Kohlensäureentwicklung. Man unterbricht die Destillation, wenn sich ein Tropfen des Destillats mit Wasser trübt, etwa gegen 230—240°, und reinigt den braunen zähen Rückstand wie vorher die Salicylosalicylsäure. Trisalicylosalicylsäure ist ein hellgelbes dickes Oel, welches weit rascher als Salicylosalicylsänre hart und spröde wird, erst gegen 70° erweicht, gegen Lösungsmittel, Kalilauge, Alkalicarbonate und Ammoniak sich wie Salicylosalicylsäure verhält, und bei weiterem Erhitzen Salicylsäure, Phenol, Kohlensäure und den Körper C_6H_4O (Limpricht, Lehrb.

914; Märker, Ann. Ch. Pharm. 124, 249) liefert.[1]) Der Trisalicylosalicylsäure giebt Verf. die Formel $HO.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.CO.OH$.

9. *Heptasalicylosalicylsäure* $C_{56}H_{34}O_{17}$. Man erhitzt 1 Thl. Phosphoroxychlorid mit 2—3 Thln. fein gepulvertem salicylsaurem Natrium am Rückflusskühler auf 150°, bis alles in eine zähe Masse verwandelt ist, verjagt das überschüssige Oxychlorid durch einen trocknen Luftstrom bei 110°, kocht mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser aus, entzieht dem getrockneten Rückstand eine kleine Menge Salicylosalicylsäure durch Aether, löst den wieder getrockneten Rückstand in kochendem Benzol, engt die Lösung ein und giesst sie in viel absoluten Alkohol, filtrirt die ausgeschiedenen amorphen Flocken sofort ab (bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit ballen sie zusammen) und befreit sie durch Stehenlassen neben oft erneutem Vitriolöl von anhängendem Benzol und Weingeist. Lockeres, weisses Pulver, beim Reiben sehr electrisch werdend; löst sich nicht in Wasser, Aether, kaltem Weingeist, etwas in kochendem Weingeist, welcher es beim Erkalten in Flocken abscheidet, leicht in Benzol; erstarrt nach dem Schmelzen zum spröden Harz. Kochende Sodalösung löst eine kleine Menge, welche durch Säuren anfangs unverändert wieder gefällt wird; heisse Kalilauge bildet Salicylsäure. Bei 3stündigem Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 200 bis 220° fand ein Gewichtsverlust von 7,2 Proc. statt; es bildet sich Kohlenoxyd, ein Sublimat von Salicylsäure und dem Körper C_6H_4O, kein Wasser; der Rückstand ist unveränderte Heptasalicylosalicylsäure; die beim Erhitzen grösserer Mengen bemerkbare Abscheidung von Kohle schreibt Verf. dem Zurückfliessen der entstandenen Zersetzungsproducte zu; der geschwärzte Rückstand giebt mit Kalilauge noch Salicylsäure. Die Bildung der Heptasalicylosalicylsäure drückt Verf. durch die Gleichung aus:

$$8C_7H_6O_3 - 7H_2O = C_{56}H_{34}O_{17};$$

die Formel derselben schreibt Verf.

$$HO.C_6H_4.CO.O.6(C_6H_4.CO.O).C_6H_4.CO.OH.$$

Das Salicylid Gerhardt's (Ann. Ch. Pharm. 87, 159) hält Verf. für identisch mit Heptasalicylosalicylsäure.

Derivate der Phenylessigsäure (Alphatoluylsäure).

Von B. Radziszewski.

1. *Phenylmonochloressigsäure* $C_6H_5.CHCl,COOH$. Mandelsäure wurde mit überschüssiger rauchender Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren 2—3 Stunden auf 146° erhitzt. Es bildete sich ein Oel,

[1]) 5stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure von 1,625 auf 200°, sowie Behandlung der weingeistigen Lösung mit Natriumamalgam verändert den Körper C_6H_4O nicht.

welches nach dem Waschen mit Wasser nach einiger Zeit erstarrte. Es wurde in kohlensaurem Natron gelöst und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Salzsäure fällte daraus die reine Säure als ein farbloses, nach einiger Zeit erstarrendes Oel. Die Mutterlauge davon schied dieselbe Säure in kleinen weissen rhomboïdalen Täfelchen ab. Die Analyse der freien Säure sowohl, wie ihres Baryum- und Bleisalzes ergab die Formel $C_8H_7ClO_2$. In reinem Zustande ist die Säure weiss, krystallinisch, löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. s. w., wenig löslich in Wasser. Sie schmilzt bei 78° und erstarrt beim Erkalten zu prismatischen Nadeln. Ihre Salze sind schwierig in Krystallen zu erhalten. Durch Natriumamalgam wird sie in verdünnter alkoholischer Lösung leicht in Alphatoluylsäure verwandelt. Beim Kochen mit überschüssigem Kali geht sie in eine in Wasser lösliche Säure über, deren Baryumsalz die Krystallform und die Zusammensetzung des mandelsauren Baryums besitzt.

2. *Phenyldichloressigsäure* $C_6H_5, CCl_2, COOH$. Diese Säure lässt sich auf zwei verschiedene Weisen erhalten: 1. Man bringt in einen Ballon von 3 Liter Inhalt 24 Grm. Phenylmonochloressigsäure, füllt den Ballon mit trocknem Chlor, verschliesst ihn und setzt ihn den directen Sonnenstrahlen aus. Nach 5—6 Stunden verschwindet die Farbe des Chlors. Die neue Säure wird mit kaltem Wasser gewaschen, in das Natriumsalz verwandelt und aus der Lösung desselben mit reiner Salzsäure gefällt. Es scheidet sich ein amberfarbiges Oel ab, welches nach einiger Zeit theilweise estarrt. Zugleich erfüllt sich die Flüssigkeit mit quadratischen, zu blätterigen Gruppen vereinigten Tafeln. Diese werden abgepresst und aus Aether umkrystallisirt. 2. Man bringt 20 Grm. Phenylmonochloressigsäure in eine U-förmige Röhre, taucht die Röhre in siedendes Wasser und leitet trocknes Chlorgas ein, bis das Gewicht um 4 Grm. zugenommen hat. Das Product wird auf dieselbe Weise, wie oben, gereinigt. Die Analyse der auf die eine oder andere Weise erhaltenen Säure ergab die Formel $C_8H_6Cl_2O_2$. Sie schmilzt bei 69° und erstarrt zu Krystallschuppen. Bei trockner Destillation giebt sie Chlor, Salzsäure und ein gelbes Oel und in der Retorte bleibt ein kohliger Rückstand. Sie ist wenig löslich in Wasser und krystallisirt daraus in durchsichtigen quadratischen Tafeln, aus Aether in kleinen concentrisch gruppirten Nadeln. Ihre Salze krystallisiren besser als die der einfach gechlorten Säure. Beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge verwandelt sie sich in eine in Wasser ziemlich leicht lösliche Säure, die nicht weiter untersucht wurde.

3. *Oxydation der Phenyldichloressigsäure.* Der Verf. hat nicht die Säure direct oxydirt, sondern sie vorher mit Kali behandelt, weil er fürchtete, dass das bei der Oxydation frei werdende Chlor störend einwirken könne. Die Säure wurde mit wässeriger Kalilauge so lange gekocht, bis Schwefelsäure keinen Niederschlag mehr gab, dann die Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt und die nöthige Menge von saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure zugesetzt. Das Ganze wurde 2—3 Stunden im Sieden gehalten. Die Dämpfe, welche wäh-

rend des Siedens entwichen, besassen den Geruch nach Bittermandelöl und die schliesslich gebildete Säure hatte alle Eigenschaften der Benzoësäure (Ac. roy. de Belg. Oct. 10, 1868, Institut 1869, 68).

Phenylessigsäure wurde nach dem Verfahren von Cannizzaro dargestellt. Wenn man die Vorsicht anwendet, dass man das Tribenzylamin, welches sich immer bei der Einwirkung von Benzylchlorür auf käufliches Cyankalium bildet, entfernt, so kann man die α Toluylsäure durch einfaches Umkrystallisiren aus Wasser reinigen. Der *Methyläther* der Phenylessigsäure ist eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,044 bei 16° C. Er siedet ohne Zersetzung bei 220°; man erhält ihn bei Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure auf die freie Säure. Der *Aethyläther* wird wie der vorige erhalten. Sein spec. Gewicht ist 1,031, er siedet bei 226° C. und bestitzt einen angenehmen Geruch. Mit Salpetersäure entsteht Paranitrophenylessigsäure.

Brom wirkt auf α Toluylsäure sehr heftig ein, wendet man ein Mol. Br auf ein Mol. Säure an und kühlt mit Wasser ab, so erhält man *Parabromphenylessigsäure*. Diese Säure ist eine in Prismen krystallisirende, bei 76° schmelzende Verbindung. Ihr Baryum- und Calciumsalz krystallisirt in Warzen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Durch Oxydation mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure giebt sie bei 251° schmelzende Parabrombenzoësäure, neben dieser Säure erhält man eine andere gebromte Säure, die bei 99° schmilzt. Lässt man Brom auf α Toluylsäure, die auf 150° erhitzt ist, einwirken, so erhält man hauptsächlich *Phenylbromessigsäure*, kocht man die Säure mit Natronlauge, so kann man aus ihr Formobenzoylsäure bilden. Mit Salpetersäure giebt die Parabromsäure leicht *Parabromnitrophenylessigsäure*, diese krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 130°.

Die *Paranitrophenylessigsäure* erhält man durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenylessigsäure bei gewöhnlicher Wärme. Sie bildet farblose, aus Alkohol krystallisirt, bei 114° schmelzende Prismen. Ihr Natronsalz $C_8H_6(NO_2)O_2Na + 2H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in quadratischen Tafeln. Das Bleisalz krystallisirt in Warzen. Die mit Ammoniak gesättigte Säure giebt mit Silbersalzen einen gelblichen, mit Kupfersalzen einen grünen, mit Quecksilberoxydul- und Oxydsalzen einen weissen Niederschlag. Der Aether krystallisirt aus Alkohol in rhombischen, bei 64° C. schmelzenden Tafeln. Derselbe Aether wird auch durch Nitriren des Phenylessigsäureäthers erhalten.

Wenn die Paranitrosäure mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, so giebt sie farblose Paranitrobenzoësäure, die bei 230° schmilzt. Die Paranitrophenylessigsäure geht, mit Zinn und Salzsäure behandelt, ein Doppelsalz mit Zinnchlorür ein. Die *Paranitrophenylessigsäure* krystallisirt in perlmutterglänzenden, durch Erwärmen und an feuchter Luft leicht zersetzbaren Blättchen; in kaltem Wasser ist sie unlöslich, in warmem Wasser und Alkohol ziemlich löslich. Die Salzsäureverbindung bildet lange, farblose Na-

deln, die nicht ohne theilweise Zersetzung flüchtig sind. Das neutrale Sulfat krystallisirt leicht in hexagonalen Tafeln. Das Silbersalz ist ein weisser, wenig beständiger Niederschlag. Das Kupfersalz ist grün und in Wasser vollständig unlöslich. Wenn man die nitrirte Säure durch Ammoniumsulfhydrat reducirt und die amidirte Säure mit Essigsäure ausfällt, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure Paraazophenylessigsäure ausfällt. Diese ist in kaltem Wasser unlöslich, aus heissem krystallisirt sie in sehr langen, perlmutterglänzenden strohfarbenen Streifen, die bei 138° schmelzen.

Die *Binitrophenylessigsäure* bildet sich beim Behandeln der Paranitrosäure mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure. Sie krystallisirt aus Wasser in dünnen, bei 160° schmelzenden Nadeln. Die Säure bildet leicht Aether. Neben der Paranitrosäure erhält man immer eine kleine Menge einer andern nitrirten Säure.

(Deutsch. chem. Ges. Berlin. 1869, 207.)

Ueber die Atomvolumen der Elemente.[1]

Von Frank Wigglesworth Clarke.

(Sill. Am. J. [2] 47, 308.)

Aehnliche Beziehungen, wie zwischen den Atomvolumen gewisser Elemente in flüssigem Zustande, existiren auch zwischen den Atomvolumen gewisser Metalle in fester Form und sind auch theilweise schon früher beobachtet.

Die spec. Gewichte der Alkalimetalle sind: Li = 0,589 (Bunsen), Na = 0,972 und K = 0,865 (Gay-Lussac und Thenard), Rb = 1,52 (Bunsen). Dividirt man die Atomgewichte dieser vier Metalle durch die spec. Gewichte, so erhält man die Atomvolumen 11,9 — 23,7 — 45,1 und 56,2. Die drei letzteren sind augenscheinlich ganze Multipla des ersten und unter dieser Voraussetzung stimmen die Zahlen 11,4 — 22,8 — 45,6 und 57,0 am besten mit den Beobachtungen überein. Dadurch ergeben sich nur sehr geringe Differenzen bei den spec. Gewichten, nämlich von 0,025 — 0,037 — 0,010 und 0,022.

Bei der Sauerstoffgruppe (O, S, Se und Te) zeigt sich eine noch auffälligere Regelmässigkeit. Das Atomvolumen des O in seinen festen Verbindungen ist je nach der Art der Bindung verschieden. Kopp hat dafür 3 Werthe: 2,6 — 5,2 und 10,4 abgeleitet und schon erwähnt, dass diese im Verhältniss von 1 : 2 : 4 stehen. Für den Sauerstoff in den flüssigen Verbindungen hat Kopp die Zahlen 7,8 und 12,2 abgeleitet, von denen die erste direct mit den obigen Zahlen im Verhältniss von 1 : 2 : 3 : 4 steht und die letztere, wenn man anstatt 12,2 die Zahl 13,0 annimmt, ebenfalls ein einfaches Multiplum ist. Das

1) Fortsetzung der Abhandlung diese Zeitschr. N. F. 5, 292.

Atomvolumen des octaëdrischen Schwefels ergiebt sich aus dem spec. Gewicht 2,045 (Marchand und Scheerer) = 15,6 (also genau = 6 . 2,6). In den flüssigen Verbindungen ist der niedrigste Werth für Schwefel = 23,4 d. i. dreimal so gross als der niedrigste Werth für O. — Bei vielen Schwefelmetallen ist das Atomvolumen sehr nahezu gleich der Summe der des freien Schwefels und des Metalles. Die natürlichen Schwefelmetalle Synporrit CoS, Millerit NiS und Troilit FeS scheinen jedoch von dieser Regel abzuweichen; aus ihren spec. Gewichten berechnen sich die Atomvolumen 16,9—17,6 und 18,4. Sehr wahrscheinlich haben diese Mineralien in ganz reinem Zustande aber gleiche Atomvolumen. Das Mittel aus den drei Werthen ist = 17,6, zieht man davon das Atomvolumen der Metalle = 6,9 ab, so erhält man für den Schwefel 10,7, welche Zahl von der dritten für Sauerstoff nur um 0,3 abweicht. Das Atomvolumen des Schwefelsäure-Anhydrids ist nach Buff = 44,19. Daraus berechnet Buff unter Annahme des höheren Atomvolumens für Sauerstoff in den flüssigen Verbindungen = 12,2, das Atomvolumen des Schwefels zu 12,0. Nimmt man aber für das höhere Atomvolumen des Sauerstoffs statt 12,2 die Zahl 13 an, so ergiebt sich für S das Atomvolumen 10,39, welches fast genau mit der aus den Sulfiden abgeleiteten Zahl 10,4 übereinstimmt. — Der Verf. hält es für unwahrscheinlich, dass das Atomvolumen des Selens (= 16,5) ganz gleich mit dem des octaëdrischen Schwefels sei, weil sowohl die Selenmetalle wie auch die selensauren Salze ein etwas höheres Atomvolumen ergaben, als die entsprechenden Schwefelverbindungen. Für das Tellur berechnet sich das Atomvolumen (spec. Gewicht = 6,18) zu 20,7, d. i. sehr nahe zu = 4 × 5,2 (der zweiten Zahl für O).

Für die Atomvolumen der 4 Elemente in ihren verschiedenen Verbindungen erhält man also:

O	2,6	5,2	7,8	10,4	13,0 (12,2)[1]				
S	—	—	—	10,4 (10,7)	—	15,6		23,4 (22,6)	28,6
Se	—	—	—	10,4 (10,6)	—	15,6 (16,5)		23,4 (23,2)	—
Te	—	—	—	—	—	—	20,8 (20,7)	—	

Zwischen den Atomvolumen der verschiedenen allotropischen Modificationen des Schwefels (16,3 – 16,7 für prismatischen Schwefel, 18,6 für amorphes Selen) scheinen keine bestimmte Zahlenverhältnisse zu existiren.

Aehnliche Beziehungen zeigen sich bei der Stickstoffgruppe. Das Atomvolumen des Stickstoffs in festen Verbindungen (salpetrigsauren Salzen) berechnet sich zu 13,0, das des krystallinischen rothen Phosphors = 13,2, das des krystallisirten Arsens = 13,1, das des Vanadiums (aus Vd_2O_2) = 13,3. Daraus ergiebt sich als Mittel die Zahl 13,15, d. i. nahezu die Hälfte von dem Atomvolumen der letzteren 3 Körper in ihren flüssigen Verbindungen und nahezu das Sechsfache des niedrigsten Werthes für Stickstoff. Das Atomvolumen des

1) Die eingeklammerten Zahlen sind die direct berechneten.

Antimons ist = 18,1, während 17,2 gerade die Hälfte des Atomvolumens dieses Metalles in flüssigen Verbindungen ist, das des Wismuths ist = 21,43, also nahezu das Zehnfache des niedrigsten Werthes für Stickstoff. Die Atomvolumen für As, Sb und Bi stehen also im Verhältniss von 3 : 4 : 5. Das Atomvolumen des Bors ist = 4,1, d. i. nahezu das Zweifache von dem niedrigsten Werthe für N und 1/6 seines eigenen Atomvolumens in flüssigen Verbindungen.

Aehnliche Verhältnisse existiren in der Kohlenstoffgruppe. Das Atomvolumen des reinsten Graphits (spec. Gewicht = 2,25, Brodie) ist = 5,3, d. i. sehr nahezu die Hälfte von dem des Kohlenstoffs in seinen flüssigen Verbindungen ($\frac{11}{2}$ = 5,5). Das des graphitförmigen Siliciums (spec. Gew. = 2,49) ist = 11,2, d. i. nahezu das Doppelte von dem des Graphits. Das Atomvolumen des Titaniums (aus seinen Verbindungen abgeleitet) ist dem des Siliciums nahezu gleich. Das Atomvolumen des Zinns ist 16,4 (= 3 × 5,5). Die Atomvolumen der 4 vierwerthigen Elemente im festen Zustande stehen demnach im Verhältniss von 1 : 2 : 2 : 3, während sie im flüssigen Zustande im Verhältniss von 1 : 3 : 3 : 4 stehen. Das Atomvolumen des Diamants = 3,4 steht in keinem einfachen Verhältniss zu dem des Graphits, dagegen ist das des Zirkoniums = 21,7, nahezu 4 × 5,5.

Die Atomvolumen von Cr = 7,1, Mn = 6,7, Fe = 7,1, Ni = 6,7, Co = 6,7, Ur = 6,5 und Cu = 7,1 sind nahezu gleich, im Mittel = 6,84. Ebenso die von Mg = 13,8, Cd = 13,0 und starres Hg = 13,9, im Mittel = 13,6. Das Atomvolumen des Zinks aber ist kleiner = 9 —9,2. Die Atomvolumen aller dieser Metalle stehen demnach in dem Verhältniss von 9,2 : 6,84 : 13,6, d. i. nahezu wie 3 : 4 : 6.

Die 6 Platinmetalle haben gleiches Atomvolumen, im Mittel = 9,15, d. i. nahezu gleich dem des Zinks. Gleiches Atomvolumen haben ferner Mo = 11,2 und Wo = 11,1. Nimmt man statt dessen die Zahl 11,4, so stehen diese Körper zu den Metallen der Eisengruppe im Verhältniss von 3 : 4 : 5 : 6. Silber und Gold haben, wie bekannt, ebenfalls gleiches Atomvolumen = 10,2.

Die Atomvolumen von Ca = 25,8, Ba = 34,2, Sr = 34,3 und Pb = 18,2 sind nahezu Multipla der niedrigsten Zahl für O (2,6). Eine ähnliche Beziehung findet zwischen den Atomvolumen des Diamants (3,4) und denen von Be = 6,7, Al = 10,1—10,6, Th = 30,4 —30,9 und Ce = 16,7 statt.

Das Atomvolumen des Jods = 25,6 ist nahezu 2/3 von dem desselben Elements in seinen flüssigen Verbindungen. Für Br und Fl lassen sich aus den bekannten spec. Gewichten keine mit einander übereinstimmende Werthe berechnen. Für das Atomvolumen des Chlors in seinen festen Verbindungen hat Kopp zwei Werthe erhalten, die zu dem Atomvolumen desselben Elements in seinen flüssigen Verbindungen in keinem näheren Verhältniss stehen. Der Wasserstoff scheint in seinen verschiedenen festen Verbindungen ebenfalls nicht immer das gleiche Atomvolumen zu haben.

Ueber das chemische Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Von M. Berthelot.

(Compt. rend. 68, 1035 u. 1107.)

I. *Zersetzung der Kohlensäure.* Die Kohlensäure zersetzt sich beim Durchleiten einer Reihe von Inductionsfunken rasch, die Zersetzung erreicht einen gewissen Höhepunct, dann kehrt sie sich um, nimmt von Neuem zu, nimmt wieder ab u. s. f., ohne sich irgend einer festen Grenze zu nähern. Das zeigt die folgende Tabelle, welche das Volumen der von Kalilauge nicht absorbirbaren Gase (CO und O) in 100 Vol. des analysirten Gemisches enthält. Die Versuche wurden mit 200 Cc. Gas und mit starken und langen Funken eines Ruhmkorff'schen Apparates mit 6 Bunsen'schen Elementen ausgeführt.

Nach 5	Minuten	13,0	Nach 99	Minuten	7,0
„ 12	„	10,0	„ 110	„	6,0
„ 14	„	9,5	„ 128	„	6,0
„ 24	„	7,5	„ 143	„	5,0
„ 39	„	5,5	„ 153	„	7,0
„ 54	„	10,0	„ 163	„	10,0
„ 84	„	12,5	„		

Das Verhältniss von 2 : 1 zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff wurde jedesmal festgestellt. Dieses Verhältniss findet nur dann statt, wenn der Funke zwischen Platindrähten überspringt, die weit von dem Quecksilber entfernt sind, sonst wird ein Theil des Sauerstoffs vom Quecksilber absorbirt. — Auch die äussersten Grenzen, zwischen welchen die Zersetzung schwankt, zeigen nichts Constantes, sie hängen ab von der Länge und der Intensität der Funken, wie es die folgende Tabelle im Vergleich mit der vorherigen zeigt:

		Kurze Funken	Sehr kurze und schwache Funken (mit 2 Bunsen'schen Elementen)
Nach 10	Minuten	14,0	—
„ 15	„	—	6,0
„ 25	„	18,0	—
„ 37	„	19,0	13,5
„ 60	„	1,5	29,0
„ 82	„	24,0	2,0

Diese Zahlen zeigen sehr evident, wie auf die fortschreitende Zersetzung eine Wiedervereinigung folgt. Nach Buff und Hofmann erfolgt die Wiedervereinigung unter Explosion. Der Verf. hat davon nichts beobachten können, möglicher Weise findet sie aber statt, wenn man noch schwächere Funken anwendet. Ein Gemenge von 2 Vol. Kohlenoxyd und 1 Vol. Sauerstoff, gemengt mit einem hinreichenden Ueberschuss von Kohlensäure, explodirt nicht mehr, wenn die Kohlensäure mehr als 60—65 Proc. des ganzen Volumens ausmacht. Die Grenze schwankt übrigens etwas je nach der Intensität der Funken.

— Der Verf. hat ferner die Angaben von Dalton bestätigt gefunden, dass ein Gasgemisch von CO und O nicht mehr explodirt, wenn dasselbe weniger als $^1/_5$ oder mehr als $^{14}/_{15}$ seines Volnmens Kohlenoxyd enthält. Diese Grenzen hängen etwas von der Intensität des Funkens ab und ausserdem ist bei demselben Gemenge die Verbrennung bald vollständig, bald mehr oder weniger unvollständig. So verbrannte z. B. bei einem Versuche ein Gemenge von 18,6 CO und 81,4 O mit Flamme und alles Kohlenoxyd wurde in Kohlensäure verwandelt, während sich bei einem anderen Versuche nur 10,0 CO_2 bildete. Dasselbe findet statt, wenn das Kohlenoxyd vorherrscht oder wenn den beiden Gasen überschüssige Kohlensäure beigemengt ist. Indessen findet bei allen Gemengen von Kohlenoxyd und Sauerstoff auch ausserhalb der Explosionsgrenzen Verbindnng statt, wenn man einen anhaltenden Funkenstrom hindnrchschlagen lässt. — Die Zersetznng der Kohlensäure wird durch die Gegenwart von viel Sanerstoff oder Kohlenoxyd ganz verhindert. Gemenge von 16,6 CO_2 mit 83,4 O oder von 13,0 CO_2 mit 87,0 CO enthielten, nachdem eine Stunde lang Funken hindnrchgeschlagen waren, noch genau dieselbe Menge Kohlensänre. Anders aber ist es, wenn nur geringe Mengen von Sanerstoff oder Kohlenoxyd vorhanden sind. Ein Gemenge von 96,5 CO_2 nnd 3,5 CO nahm beim Fnnkendurchschlagen in einer Viertelstunde um 5,1 Vol. zu in Folge der Bildung von 3,4 CO und 1,7 O.

II. *Zersetzung des Wasserdampfes.* Diese Zersetznng zeigt dieselben allgemeinen Charactere wie die der Kohlensäure. Sie nähert sich keiner festen Grenze. Die Gegenwart eines Ueberschusses von Wasserdampf verhindert die Vereinigung von Sauerstoff nnd Wasserstoff. Unter dem fortgesetzten Einfluss der Fnnken verwandelt sich eine kleine Menge von Wasserstoff oder von Sauerstoff bei Gegenwart eines grossen Ueberschnsses des anderen Gases vollständig in Wasser.

III. *Gleichgewicht zwischen Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff.* Die Reaction zwischen Wasserstoff und Kohlenoxyd hat der Verf. schon früher studirt. Es entstehen dabei Acetylen, Wasser und Kohlensäure. Bei Gegenwart einer ansehnlichen Menge von Wasserdampf oder Kohlensänre entsteht jedoch kein Acetylen, wodurch die Verhältnisse sehr vereinfacht werden. Die Reaction des Wasserstoffs auf die Kohlensänre bietet übrigens ein specielles theoretisches Interesse, weil sie von Neuem die von Bunsen angekündigten Resultate in Bezug auf die Theilung des Sanerstoffs nach einfachen Verhältnissen zwischen zwei verbrennbaren Gasen, wie Wasserstoff und Kohlenoxyd, bestätigt, denn jedem explosiven Gemenge von H,CO und O entspricht eine unbegrenzte Anzahl von äqnivalenten und nicht explosiven ans Wasserdampf, Kohlensäure, Wasserstoff nnd Kohlenoxyd gebildeten Gemengen. Man kann deshalb, anstatt wie Bunsen mit plötzlichen und Explosionsreactionen, auch mit allmälig fortschreitenden Reactionen operiren. Der Verf. hat diese Reactionen znerst durch die einfache Wirkung der Wärme in zngeschmolzenen Glasröhren, rothglühenden Porzellanröhren, zngeschmolzenen Porzellanballons u. s. w.

auszuführen versucht, hat aber schliesslich seine Zuflucht wieder zu der andauernden Wirkung einer Reihe von electrischen Funken genommen. Damit keine Condensation des Wassers stattfinde, wurden die Versuche in Röhren ausgeführt, die durch einen Dampfstrom auf 100° erhitzt wurden. Es wurden die beiden Gemenge

$$H = 20{,}0 \quad CO_2 = 20{,}0 \quad \text{und} \quad CO = 40{,}8 \text{ Vol.}$$
$$\text{und } H = 20{,}0 \quad CO_2 = 20{,}0 \quad \text{und} \quad CO = 21{,}5 \quad \text{„}$$

genommen. Diese haben eine den beiden explosiven Gemengen

$$H = 20{,}0 \quad O = 10{,}0 \quad \text{und} \quad CO = 60{,}8$$
$$\text{und } H = 20{,}0 \quad O = 10{,}0 \quad \text{und} \quad CO = 41{,}5$$

äquivalente Zusammensetzung. Nachdem eine halbe Stunde electrische Funken durch diese Gasgemenge hindurchgegangen waren, hatte sich in beiden Fällen genau die Hälfte der Kohlensäure zersetzt unter Bildung eines dem nicht zersetzten Gase gleichen Volumens Wasserdampf. Das durch den Einfluss einer Reihe von Funken bewirkte Gleichgewicht ist demnach dasselbe, welches nach den Versuchen von Bunsen in einem äquivalenten Gemenge durch plötzliche Explosion hervorgebracht wird. Man versteht diese Gleichheit, wenn man bedenkt, dass die Kohlensäure auf dem Wege des überspringenden Funkens in CO und O zerlegt wird, wodurch hier die Zusammensetsung des explosiven Gasgemenges erzeugt wird. Die Gase müssen sich danach sofort und fast momentan vereinigen, bevor sie Zeit haben sich in merklicher Weise mit dem umgebenden Gase zu mischen.

Untersuchungen über Gallenfarbstoffe. Von Richard L. Maly. — Den Ausgangspunct zu diesen Untersuchungen bildete das Cholepyrrhin. Das geeignetste Material dazu bot sich in den kastanienbraunen Gallensteinen der Menschen, welche fast vollständig aus Farbstoff oder einer Calciumverbindung desselben bestehen. Auch gewisse Ochsengallensteine zeigten mit den ersteren ganz übereinstimmende Eigenschaften. Ihr Cholesteringehalt war nur gering. Der Verf. zeigt zunächst durch eine Aschengehaltsbestimmung und durch Ausziehen der Gallensteine mit Chloroform ohne Säurezusatz, wobei gelbe mikroskopische nadelförmige Krystalle von Cholepyrrhin erhalten wurden, dass nur ein geringerer Theil desselben an Calcium gebunden sein kann. Zur Gewinnung des Cholepyrrhins wurden die Gallensteine zunächst zur Entfernung von Cholesterin mit Alkohol ausgekocht, der bleibende Rückstand mit Aether gewaschen, mit Essigsäure digerirt und die Lösung abfiltrirt unter gleichzeitigem Auswaschen der zurückbleibenden Masse mit Wasser und Alkohol. Der getrocknete Rückstand wird wiederholt mit Chloroform ausgezogen und die Lösung durch Alkohol gefällt. Das so erhaltene Cholepyrrhin $C_{16}H_{18}N_2O_3$ ist feurig orangeroth, in Benzol nur wenig, etwas mehr löslich in heissem Amylalkohol wie fettem Oel und Glycerin. Seifenlösung wird dadurch schwach gelb gefärbt. Hühnereiweiss und Speichel lösen keine Spur. Ammoniak und ätzende Alkalien lösen dasselbe mit brauner Farbe. Beim Uebergange von Cholepyrrhin in Biliverdin durch ätzende Alkalien findet keine Abspaltung von Ammoniak statt. Concentrirte Schwefelsäure löst Cholepyrrhin mit rothbrauner Farbe, die bald dunkelbraungrün wird. Wird diese Lösung in Wasser gegossen, so werden dunkelbraune Flocken gefällt, deren Lösung in Alkohol grünbraun, bei durchfallendem Lichte granatroth ist. Beim Er-

hitzen von Cholepyrrhin mit Natronkalk entstehen neben Ammoniak theerartige Körper mit entschiedenem Anilingeruch, diese Base konnte jedoch noch nicht nachgewiesen werden. Brom und Jod wirken oxydirend auf Cholepyrrhin ein, während die geringste Menge Chlor dasselbe rasch zersetzt und entfärbt.

Das erste Oxydationsproduct des Cholepyrrhins, welches durch Einwirkung von Säuren, Alkalien, Brom und Jod auf dasselbe gebildet wird, ist das Biliverdin $C_{16}H_{18}N_2O_4$. Dasselbe kann erhalten werden, wenn eine Lösung von Cholepyrrhin in Chloroform unter Zusatz von Eisessig in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt wird, wobei der Sauerstoff der Luft durch Vermittelung der Säure oxydirend wirkt. Bei Gegenwart von schwefliger Säure tritt keine Grünfärbung ein und bleibt die Biliverdinbildung vollkommen aus. Wird eine Lösung von Cholepyrrhin in verdünnter Natronlauge in einem Cylinder mit Quecksilber abgesperrt, so zeigt nach einem Monat die Lösung noch ihre rothbraune Farbe. Wird aber eine Sauerstoffblase in den Cylinder gelassen, so wird dieselbe langsam und vollständig unter Ergrünen der Flüssigkeit verschluckt. Ein anderer Theil der Lösung, in einer locker bedeckten Schale stehen gelassen, war schon nach einigen Tagen braungrün und gab mit Chlorwasserstoffsäure Biliverdinflocken. Wird in eine Lösung von Cholepyrrhin in Chloroform so lange eine verdünnte alkoholische Bromlösung eingetropft, bis die Lösung eine rein grüne Farbe zeigt, so kann die Lösung dann wochenlang stehen, ohne sich zu verändern. Die Oxydation des Cholepyrrhins kann auch durch Bleisuperoxyd und Platinschwamm eingeleitet werden. Uebermangansaures Kali giebt gleich weitergehende Oxydationsproducte. Bei Anwendung von Bleisuperoxyd rührt man dasselbe in die kalische Lösung von Cholepyrrhin langsam ein, bis eine Probe mit Säuren eine grüne Fällung giebt, übersättigt nun mit Essigsäure, wobei Biliverdinblei ausfällt, welches dann mit alkoholischer Schwefelsäure zersetzt wird. Das reine Biliverdin ist ein schwarzer glänzender, gepulvert schwarzgrüner Körper, giebt bei 100° etwas hygroskopische Feuchtigkeit ab, ist getrocknet sehr wasseranziehend. Die reine getrocknete Verbindung löst sich in Alkohol mit saftgrüner Farbe. Die alkoholische Lösung giebt bei Gegenwart von wenig Ammoniak mit Chlorcalcium einen in Wasser unlöslichen dunkelgrünen Niederschlag. Silbernitrat giebt eine flockige dunkelbraune Fällung. Die Silberverbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in Ammoniak mit dunkelkastanienbrauner Farbe. Die Bleiverbindung ist braungrün. Concentrirte Schwefelsäure löst das Biliverdin mit grüner Farbe, Wasser fällt es aus dieser Lösung wieder aus. Kohlensäure und ätzende Alkalien lösen es mit grüner oder braungrüner Farbe. Aether löst nur wenig davon auf, in Chloroform ist es unlöslich, löst sich aber sehr leicht darin auf Zusatz einiger Tropfen Alkohol. Das Biliverdin ist in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, sehr wenig löslich in Amylalkohol und Jodäthyl, bei Gegenwart von Aethylalkohol aber leicht löslich im letzten Lösungsmittel, Methyl- wirkt gleich lösend wie Aethylalkohol. – Absorptionsspectra der Gallenfarbstoffe. Durch eine Lösung von Cholepyrrhin in Chloroform wird das ganze blaue und violette Feld ausgelöscht bis etwa zur Linie 70 nach der Bunsen'schen Scala. Sehr verdünnte, aber noch gelbe Lösungen nehmen nur das Violett fort. Lösungen von Cholepyrrhin in wässerigem Ammoniak verhalten sich ähnlich. Ist ihre Farbe der des sauren chromsauren Kalis in concentrirter Lösung gleich, so erscheint das Sehfeld vom violetten Ende bis nahe an die Natriumlinie (50) vollständig schwarz und ziemlich scharf abgegrenzt. Wird die Lösung verdünnt, so erscheint sie allmälig gelb und grün, jedoch etwas verwischt. Biliverdin in alkoholischer Lösung zeigt Absorptionen nach beiden Enden des Spectrums. In stark gefärbten Schichten geht nur grünes Licht hindurch, in etwas verdünnteren erscheint zunächst Gelb, Orange und ein Theil des Roth, später Blau und Violett. Von sehr verdünnten Lösungen wird noch das alleräusserste Roth hinweggenommen. (Akad. z. Wien, 57, 95 [1868].)

Zur Geschichte der Salpeterbildung, Zusammensetzung von Erden aus Tantah (Unter-Egypten). Von A. Houzeau. — Die Gebäude in Tantah, einer Stadt im Nil-Delta, werden einfach aus mit Stroh vermengtem und an der Sonne getrocknetem Nilschlamm errichtet. Sie sind deshalb wenig beständig und stürzen häufig ein, worauf der Egypter an derselben Stelle auf dem Schutte ein neues ähnliches Gebäude errichtet. So kommt es, dass die meisten Gebäude auf einer Art von Hügel stehen, von denen einige sehr alt zu sein scheinen. In allen Fällen hat der Boden dieser Wohnungen die festen und flüssigen Secrete von zahlreichen Generationen aufgenommen. Der Verf. hat eine vergleichende Untersuchung der älteren und neueren Erden unterhalb dieser Wohnungen ausgeführt, namentlich in Bezug auf die Form, in welcher der Stickstoff in ihnen enthalten ist. Beide Sorten von Erden, bei 110° getrocknet, enthielten gleich viel Stickstoff, die älteren Erden 0,670 Proc. und die neueren 0,696 Proc. Die Art, wie der Stickstoff in beiden gebunden war, ergiebt sich aus folgender Tabelle.

	Neuere Erden	Aeltere Erden
Stickstoff als Salpetersäure	0,044	0,246
Stickstoff als Ammoniak	0,032	0,300
Stickstoff in organ. Verbindung	0,620	0,124
	0,696	0,670

Man ersieht hieraus deutlich, wie der Stickstoff der organischen Substanzen allmälig in Ammoniak und Salpetersäure übergeht. (Compt. rend. 68, 821.)

Einwirkung von Sublimat auf Aethylenjodür. Von E. J. Maumené. — Die Angabe von Berzelius, dass durch Einwirkung von 4 Th. Sublimat auf 1 Th. Aethylenjodür Jodkohlenstoff entstehe, ist nicht richtig. Der Verf. leitet aus seiner sogenannten Theorie, welche allein mit Genauigkeit die wirklichen Reactionen ergeben soll, ab, dass 16 HgCl auf 3 $C_4H_4J_2$ (alte Atomgewichte) einwirken und stellt für diese Reaction die folgenden 3 Gleichungen auf

1. $16\,HgCl + 3\,C_4H_4J_2 = 3\,C_4H_4ClJ + 3\,[(HgCl)_2HgJ] + 7\,HgCl$
2. $3\,C_4H_4Cl_2 + 3\,[(HgCl)_2HgJ] + 2\,(HgClHgJ)$
3. $3\,C_4H_3Cl_3 + 4\,Hg_2Cl.HgJ + 2\,Hg_2J + 3\,HCl.$

Unter gewöhnlichen Verhältnissen findet eine Zersetzung nach Gleichung 3. nicht statt. Zersetzung nach Gleichung 1. erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Gleichung wird dann zu

$$3\,HgCl + C_4H_4J_2 = C_4H_4ClJ + (HgCl)_2,HgJ,$$

denn, wenn man ein inniges Gemenge von 1 Aeq. $C_4H_4J_2$ und 3 Aeq. HgCl einige Tage sich selbst überlässt, so ist die anfänglich ganz trockene Masse mit einem rothen Oel durchtränkt. Dieses ist das Chlorojodür von Simpson. Bei fractionirter Destillation des durch einen Trichter abgeschlossenen Oeles über etwas Hg_2J erhält man zuerst etwas Aethylenchlorür und dann farbloses, bei 146° (unter 753 Mill.) siedendes Aethylenchlorojodür C_4H_4ClJ von 2,39 spec. Gewicht bei 20°. Die Zersetzung nach Gleichung 2. erfolgt, wenn man das Gemenge von 16 HgCl und 3 $C_4H_4J_2$ auf 100° erhitzt. Man erhält dann Aethylenchlorür, gemengt mit einer gewissen Quantität des Chlorojodürs, dessen Menge durch rasches Erhitzen möglichst vermindert werden kann, aber doch immer beträchtlich bleibt. (Compt. rend. 68, 727.)

Neue Untersuchungen über den Gährungspropylalkohol Von G. Chancel. — *Oxydationsproducte des Gährungspropylalkohols.* Der angewandte Alkohol war von höheren Alkoholen befreit und enthielt nur noch etwas Aethylalkohol. Die Oxydation durch chromsaures Kalium und Schwefelsäure verlief sehr regelmässig, es entwickelte sich nur wenig (nicht mehr als 4 Proc. vom Gewicht des Alkohols) Kohlensäure und das abdestillirte Product bestand hauptsächlich aus Propionsäure, gemengt mit einer kleinen

Menge Ameisensäure und Essigsäure. Es wurde zur Zerstörung der Ameisensäure über Quecksilberoxyd rectificirt, dann mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und zur Trockne verdunstet Es hinterblieb ein weisses, sehr zerfliessliches Salz, welches mit kalter verdünnter Schwefelsäure übergossen eine Oelschicht von Propionsäure abschied, die abgehoben wurde. Man erhält so 2/3 der gebildeten Propionsäure 1/3 bleibt gelöst und kann durch fractionirte Sättigung und Destillation von der Essigsäure getrennt werden. Aus 100 Grm. Alkohol wurden 50 Grm. reiner. bei 139—142° siedender Propionsäure erhalten, deren Identität durch die Untersuchung und Analyse des Baryum-, Silber- und Natriumsalzes nachgewiesen wurde. Zur Controle wurde aus der Säure und dem Alkohol noch der *Propionsäure-Propyläther* $C_3H_5O_2,C_3H_7$ dargestellt und dessen Dampfdichte bestimmt. Gefunden 3,96, berechnet 4.01. — Bei der Darstellung der Propionsäure sammelt sich zuweilen auf der Oberfläche des Destillates eine ölige Schicht von *Propionyl-Aldehyd* an, den man in reichlicherer Menge erhält, wenn man eine geringe Menge der Oxydationsmischung anwendet. Er wurde mit saurem schwefligsauren Natrium verbunden und diese Verbindung durch Destillation mit Kalilauge zersetzt. Es siedet bei 61—62°, riecht dem gewöhnlichen Aldehyd ähnlich, aber nicht erstickend, ganz anders als Aceton, ist in Wasser weniger löslich als Aceton, giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen Spiegel, erwärmt sich etwas beim Sättigen mit Ammoniak, scheidet indess keine Krystalle ab. Die Verbindung mit saurem schwefligsauren Natrium hat die Zusammensetzung $C_3H_5NaSO_3 + 2H_2O$.

Eigenschaften des Propylalkohols. Spec. Gewicht = 0,813 bei 13° (Wasser von + 4° = 1). Siedep. 97—101°. Sehr wenig Wasser erniedrigt den Siedepunct beträchtlich. Er scheint mit Wasser ein bei 87,5° (unter 738 Mill. Druck) constant siedendes, aber durch kohlensaures Kalium zersetzbares Hydrat $C_3H_8O + H_2O$ zu bilden. Er ist unlöslich in concentrirter kalter Chlorcalciumlösung und lenkt die Polarisationsebene nach links. $[\alpha] = -5,0°$.

Aus dem Propylalkohol wurden folgende Verbindungen nach bekannten Methoden dargestellt: *Propylchlorür*, Siedep. 52°, *Propyljodür*, Siedep. 99—101°, *Ameisensäure-Propyläther*, Siedep. 82°, *Essigsäure-Propyläther*, Siedep. 102°, *Propionsäure-Propyläther*, Siedep. 118—120°, *Buttersäure-Propyläther*, Siedep. 139—141°. — Bei Gegenwart von Bimstein mit dem 5fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure erhitzt, liefert der Propylalkohol sehr reines *Propylengas*, welches von Schwefelsäure leicht absorbirt wird, mit Brom ein bei 140—143° siedendes Bromür liefert und wie es scheint identisch mit Propylen von anderem Ursprunge ist.

Zur Darstellung des *Propyläthers* $(C_3H_7)_2O$ wurde der Alkohol auf gepulvertes Kalihydrat gegossen, Propyljodür hinzu esetzt, einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt und dann abdestillirt. Der Aether ist eine stark lichtbrechende, leicht bewegliche, in Wasser wenig lösliche, bei 85—86° siedende Flüssigkeit Auf dieselbe Weise wurden gemischte Aether durch Einwirkung anderer Alkoholjodüre auf den Propylalkohol bei Gegenwart von Kalihydrat dargestellt. Der *Propyl-Methyläther* C_3H_7,CH_3O siedet bei 49—52°, ist isomerisch mit gewöhnlichem Aether. Der *Propyl-Aethyläther* siedet bei 68—70°, der *Propyl-Amyläther* bei 125—130°. Alle diese Verbindungen sind leicht bewegliche Flüssigkeiten von eigenthümlichem ätherartigem Geruch und einem spec. Gewicht zwischen 0,75 und 0,80. Bei diesen Reactionen tritt häufig, besonders bei Anwendung von überschüssigem Kalihydrat, eine gewisse Menge von reinem Propylengas auf.

(Compt. rend. 68, 659 u. 726.)

Ueber das chemische Gleichgewicht Einfluss des Druckes auf die Reaction zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff. Von M. Berthelot. — Der Verf. hat früher gefunden, dass bei der Zersetzung des Acetylens durch den electrischen Flammenbogen oder Funken sich ein sol-

ches Gleichgewicht herstellt, dass auf ein Gemenge von Acetylen und Wasserstoff in einem bestimmten Verhältniss der Funke nicht einwirkt und dass, wenn Acetylen im Ueberschuss vorhanden ist, dieses so lange zersetzt wird, bis das bestimmte Verhältniss hergestellt ist. Seitdem hat der Verf. die Einwirkung des Funkens auf ein Gemenge von Acetylen und Wasserstoff unter verschiedenem Druck untersucht. Die Gase waren in weiten Eprouvetten enthalten, in welche Gasröhren eintraten, die ganz frei dicke Platindrähte enthielten. Die Funken wurden mit einem starken Inductionsapparat hervorgebracht und der Druck direct durch die Höhe einer Quecksilbersäule gemessen. Von Stunde zu Stunde wurde das Gemenge analysirt, bis die Zusammensetzung bei drei auf einander folgenden Versuchen dieselbe blieb. Bei den Versuchen unter sehr schwachem Druck mussten die Eprouvetten mehrmals mit dem Gasgemenge gefüllt und wieder entleert werden, trotzdem aber mussten zuweilen die Resultate der ersten Versuche verworfen werden, weil die Bildung von etwas Kohlenoxyd anzeigte, dass noch kleine Mengen Luft oder Wasserdampf in dem Quecksilber enthalten gewesen waren, aber das Kohlenoxyd verschwand vom 2. und 3. Versuch an, vorausgesetzt dass weder das Innere der Eprouvette oder die Röhren mit den Platindrähten jemals mit der Luft in Berührung kamen. Folgende Resultate wurden erhalten:

Druck	Acetylen in 100 Vol.		Druck	Acetylen in 100 Vol.
3,46 M.	11,9		0,31 M.	6,5
0,76	12,0—12,5	in mehreren Versuchen	0,23	3,5
0,42	11,9		0,18	3,1
0,41	12,0		0,10	3,1

Aus diesen Zahlen folgt, dass das Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Acetylen sich bei einem Druck zwischen 0,41 und 3,46 M. sich bei demselben Verhältniss des Gasgemenges (12 Proc. Acetylen) herstellt. Die Erhöhung des Druckes bewirkt nichts Anderes, als dass der Widerstand beim Durchgange des Funkens und der Glanz des letzteren erhöht wird; selbst auf die Geschwindigkeit, mit welcher das überschüssige Acetylen zersetzt wird, scheint die Druckerhöhung keinen Einfluss auszuüben. Unter 0,41 M., d. h. bei 0,31 M. Druck stellt sich das Gleichgewicht plötzlich bei 6,5 Proc. Acetylen, also bei der Hälfte der vorigen Versuche her, bei 0,23 M. endlich findet nochmals beim Gleichgewichtszustand Halbirung der Acetylenmenge statt. Während also der Druck gleichmässig abnimmt, ändert sich das Gleichgewicht zwischen Acetylen, Kohlenstoff und Wasserstoff sprungweise und nach multiplen Verhältnissen. (Compt. rend. 68, 810.)

Ueber den Einfluss des Druckes auf chemische Erscheinungen. Von L. Cailletet. — Auf die Einwürfe von Berthelot (diese Zeitschr. N. F. 5, 191) erwiedert der Verf., dass er in geeigneten und mit gewissen Vorsichtsmassregeln verschlossenen Röhren Zink mit überschüssiger Schwefelsäure 12 Tage in Berührung gehalten habe und dass trotz beständigen Schüttelns — die Röhren wurden mit Hülfe eines Uhrwerkes beständig um ihren Schwerpunct gedreht — beim Oeffnen der Röhren die Säure durchaus nicht gesättigt war, sondern bei gewöhnlichem Druck von Neuem auf das Zink einwirkte. Natriumamalgam bleibt in überschüssigem Wasser breiförmig, wenn der Druck genügend stark ist. (Compt. rend 68, 723.)

Ueber den Einfluss des Druckes auf die Reactionen in verschlossenen Gefässen. Von de Laire und Girard. — Die Verf. haben den Einfluss studirt, welchen der Druck auf die Bildung des Diphenylamins ausübt und sind zu dem Resultate gekommen

1. dass die Zunahme des Druckes die Bildung des Diphenylamins nicht begünstige und die Quantität desselben, welche sich bildet, nicht proportional mit der Dauer der Operation ist.

2. Dass die Erhöhung der Temperatur die Bildung von Diphenylamin vermehrt.

3. Dass die Zunahme des Druckes in gewissem Masse den günstigen Einfluss der Temperaturerhöhung aufhebt. (Compt. rend. 68, 825.)

Nitrirte Kohlenwasserstoffe und Phosphorchlorid. Von A. Oppenheim. — Nitrobenzol, Binitrobenzol, Nitro- und Binitronaphtalin werden bei 180° von Phosphorchlorid gemischt mit Phosphoroxychlorid nicht angegriffen. (Dent. chem. G. Berlin 1869, 54.)

Ueber zwei Verbindungen des Kobalteisencyanürs mit Ammoniak. Von F. Curda. — Eine möglichst säurefreie Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul wurde mit einer solchen Menge Ammoniak versetzt, die nöthig war den anfangs entstehenden Niederschlag zu lösen. Auf Zusatz einer Ferrocyankaliumlösung entstand ein schön grün gefärbter Niederschlag, der mit einem grossen Ueberschuss von starker Aetzammoniakflüssigkeit behandelt, sich sofort in eine rosenrothe krystallinische Verbindung $FeCy + 2CoCy + 6NH_3 + 9HO$ ($C = 6$ u. s. w.) umsetzte, die man so *schnell* als thunlich auf ein Filter brachte, mit Ammoniak auswusch und endlich zwischen Papier trocken presste. Bei längerem Liegen geht die Verbindung in eine dunkelbraune Masse über, welche in Säuren beinahe vollständig löslich ist.

Eine weniger Ammoniak enthaltende dunkelgrüne Verbindung $FeCy + 2CoCy + 4NH_3 + 10HO$ erhält man, wenn eine Menge des noch nassen rosenrothen Niederschlages mit Wasser übergossen wird, was eine augenblickliche Umwandlung der ursprünglichen Verbindung hervorruft. Auch diese Verbindung wurde schnell gesammelt, gepresst und getrocknet.

Akad. z. Wien 58, 149. (1868).

Ueber den Kaligehalt der Asche einiger Holzpflanzen in Australien. Von Ferd. von Müller.

I. *Blätter.*

Systematischer Name der Holzpflanze	Feuchtigkeit in 100 Theilen		Aschengehalt in 100 Theilen		Verhältniss d. lösl. zu den unlösl. Bestandtheilen der Asche in Wasser		Kali in 100 Theilen von				Farbe der Asche
	Wasser	Trocken-Substanz	Blätter frisch	Blätter trocken	löslich	unlöslich	frischen Blättern	trockenen Blättern	Asche	dem löslichen Theil der Asche	
Casuarina quadrivalvis	55,08	44,92	1,95	4,34	35,81	64,19	0,21	0,48	11,07	30,91	schwach grau
„ leptoclada	51,50	48,50	1,81	3,73	44,74	55,26	0,31	0,65	17,36	38,80	schw. röthl.-grau
Banksia Australis . .	52,31	47,69	2,53	5,30	20,59	79,41	0,21	0,44	8,26	40,12	schwach grau
Acacia mollissima . .	53,75	46,25	3,00	6,49	23,07	76,93	0,19	0,41	6,34	27,48	weiss-gelblich
Melaleuca ericifolia .	57,81	42,19	2,80	6,64	35,41	64,59	0,15	0,37	5,56	15,98	röthlich-grau
Eucalyptus globulus .	49,69	50,31	2,94	5,84	17,75	82,25	0,31	0,62	10,60	59,72	schwach grau
„ rostrata .	48,98	51,02	3,08	6,01	22,66	77,34	0,42	0,82	13,61	60,06	desgl.
„ viminalis.	58,19	41,81	1,75	4,18	47,42	52,58	0,48	1,15	27,65	58,31	schw. röthl.-grau
„ melliodora	50,75	49,25	2,28	4,63	39,79	60,21	0,40	0,81	17,46	43,88	weiss-gelblich
„ obliqua . .	57,62	42,38	1,56	3,[illegible]8	33,09	66,91	0,21	0,50	13,67	41,31	desgl.

Der Wassergehalt von Melaleuca ericifolia und der Eucalyptusarten ist durch den Verlust von flüchtigem Oel, welches diese Blätter enthalten, etwas grösser ausgefallen, als er ist; bei den Blättern von Eucalyptus globulus, welche am reichsten an flüchtigem Oele sind, kann der Mehrbetrag 0,72 Proc. erreichen.

II. *Zweige und Zweigholz mit der Rinde.*

Systematischer Name der Holzpflanze	Feuchtigkeit in 100 Theilen		Asche in 100 Theilen von		Verhältniss d. lösl. zu d. unlösl. Bestandtheilen		Kali in 100 Theilen von				Farbe der Asche
	Wasser	Trocken-Substanz	frischem Zweigholz mit Rinde	trockenem Zweigholz mit Rinde	in Wasser löslich	in Wasser unlöslich	frischen Zweigen u. Zweigholz mit Rinde	trockenen Zweigen mit Rinde	Asche	löslichen Bestandth. der Asche	
Casuarina quadriv.	40,62	59,38	2,34	3,94	7,98	92,02	0,07	0,12	3,13	39,22	weiss-gelblich
„ leptoclada	36,87	63,13	1,56	2,47	14,33	85,67	0,13	0,21	8,46	59,04	schw. röthl.-grau
Banksia Australis	49,28	50,72	1,21	2,38	19,94	80,06	0,08	0,15	6,36	31,89	desgl.
Acacia mollissima	45,12	54,88	1,72	3,13	17,71	82,29	0,16	0,29	9,33	52,68	sehr schwach gra
Melaleuca ericifolia	48,94	51,06	2,45	4,80	20,81	79,19	0,14	0,28	5,95	28,59	braun mit Stich ins Graue
Eucalyptus glob. .	46,56	53,44	2,00	3,74	12,86	87,14	0,14	0,26	7,08	55,05	schw. braun-grau
„ rostrata . .	44,56	55,44	1,87	3,37	11,87	88,13	0,11	0,19	5,74	48,36	desgl.
„ viminalis	47,69	52,31	1,84	1,60	20,20	79,80	0,09	0,18	11,13	55,10	desgl.
„ melliodora	39,87	60,13	2,19	3,64	11,37	88,63	0,08	0,13	3,59	31,57	weiss-gelblich
„ obliqua . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

III. *Stammholz ohne Rinde.*

Systematischer Name der Holzpflanze	Feuchtigkeit in 100 Theilen		Asche in 100 Theilen		Verhältn. der lösl. zu d. unlösl. Bestdth. der Asche		Kali in 100 Theilen von				Farbe der Asche
	Wasser	Trocken-Substanz	Stammholz ohne Rinde frisch	Stammholz ohne Rinde trocken	in Wasser löslich	in Wasser unlöslich	Stammholz ohne Rinde frisch	Stammholz ohne Rinde trocken	Asche	löslichen Bestandth. der Asche	
Casuarina quadriv.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
„ leptoclada	—	—	—	0,59	53,98	46,02	—	0,20	33,94	62,87	leicht röthlich
Banksia Australis	—	—	—	1,06	60,11	39,89	—	0,29	27,60	45,91	schieferfarbig
Acacia mollissima	38,97	61,03	0,50	0,82	16,34	83,66	0,05	0,08	9,77	59,79	weiss, etwas gra
Melaleuca ericifolia	46,88	53,12	0,78	1,47	50,81	49,19	0,11	0,20	13,73	27,02	röthlich
Eucalyptus glob. .	52,19	47,81	0,37	0,77	26,16	73,84	0,06	0,12	15,79	60,36	weiss mit gelbl. To
„ rostrata . .	51,25	48,75	0,18	0,37	48,76	51,24	0,05	0,10	27,88	7,18	hellbraun
„ viminalis .	44,56	55,44	0,44	0,79	17,27	82,73	0,05	0,08	10,60	61,38	schwach gelblich
„ melliodora	32,25	67,75	0,75	1,11	6,50	93,50	0,02	0,04	3,36	51,69	weiss
„ obliqua . .	—	—	—	0,14	31,92	68,08	—	0,03	19,01	59,55	schwach röthlich

Diese Stammholzaschen waren, mit Ausnahme der von Acacia mollissima und Melaleuca ericifolia, nicht von denselben Bäumen, von welchen die Asche der Blätter nnd Zweige in den beiden anderen Tabellen gewonnen war. (Ann. Ch. Pharm. 149, 62.)

Ueber die Toluylengruppe. Von Limpricht und Schwanert. — Aethylenbromür und Toluylenbromür zeigen gegen weingeistiges Kali dasselbe Verhalten: $C_{14}H_{12}Br_2$ Toluylenbromür, $C_{14}H_{11}Br$ Bromtoluylen $C_{14}H_{10}$ Tolan.

Wie das Bromäthylen vereinigt sich das Bromtoluylen mit 2 At. Brom: $C_{14}H_{11}Br_3$ Bromtoluylenbromür. Das Bromtoluylen vertauscht beim Erhitzen mit Wasser auf 180° das Brom gegen Hydroxyl und es entsteht $C_{14}H_{11}HO$, identisch mit dem Desoxybenzoin Zinin's, aus welchem mit Phosphorchlorid wieder die Verbindung $C_{14}H_{11}Cl$ erhalten werden kann. Dieser Umsetzung zufolge wäre das Desoxybenzoin entsprechend dem Vinylalkohol und nicht dem Aether des Toluylenalkohols, wie die Verf. früher annahmen. Das Benzoin ist ein Aldehyd; es spricht dafür die Ent-

stehung desselben aus dem Toluylenalkohol durch Austritt von 2 At. H und die Umwandlung desselben in Toluylenalkohol durch Aufnahme von 2 At. H, ferner das Verhalten beim Erhitzen mit weingeistigem Kali im zugeschmolzenen Rohr, wobei es in Toluylenalkohol und Benzilsäure zerlegt wird. Durch oxydirende Mittel wird es freilich nicht in Benzilsäure, sondern in das Anhydrid derselben, das Benzil, übergeführt. Dass das Benzil wirklich das Anhydrid der Benzilsäure ist, zeigt sich beim Erwärmen bei Luftabschluss mit weingeistigem Kali: Es geht ohne Bildung eines Nebenproducts durch Wasseraufnahme in Benzilsäure über

(Deut. chem. G. Berlin. 1869. 133.)

Zur Geschichte des Salicylaldehyds. Von L. Henry. — Fünffach Chlorphosphor wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Salicylaldehyd ein. Bei Anwendung von gleichen Molecülen beider Körper, indem man den Aldehyd auf Phosphorchlorid tropfen lässt, erfolgt beträchtliche Erwärmung und starke Entwicklung von gasförmigem Chlorwasserstoff. Der Chlorphosphor verschwindet fast vollkommen und es bildet sich eine schwach gefärbte Flüssigkeit. Beim Schütteln mit Wasser erwärmt sie sich und setzt sich in ein schweres dickes Oel um, welches beim Erkalten zu einer grau-grünen Krystallmasse erstarrt. In warmen Alkohol oder Aether gelöst, liefert diese Krystallmasse ein Oel — ohne Zweifel ein Phosphat —, aus dem sich durch Kochen mit Wasser in einem Destillirapparate Salicylaldehyd erhalten lässt und endlich das *zweifach gechlorte Cresol* im krystallinischen Zustande. Dies $C_6H_4 \cdot OH \cdot CHCl_2$ krystallisirt aus Aether beim Verdampfen in ziemlich grossen Prismen. Sie sind vollkommen weiss, hart und zerbrechlich, in kaltem Alkohol kaum löslich, dagegen in Aether und Schwefelkohlenstoff ungemein leicht löslich. Ihr Schmelzpunct liegt bei 82°. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelroth.

Fünffach Chlorphosphor bildet daraus bei Erwärmung unter theilweiser Verkohlung *dreifach gechlortes Toluol* $C_6H_4ClCHCl_2$.

Das *dreifach gechlorte Toluol* bildet eine ölige farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die unlöslich in Wasser ist und einen scharfen brennenden Geschmack und einen starken Geruch besitzt. Ihr spec. Gewicht ist bei 9° 1,4. Ihr Siedepunct liegt bei 227—230°. Wasser zersetzt sie sehr leicht, im feuchten Zustande wird sie schon nach kurzer Zeit sauer. Einige Zeit mit Wasser auf 170° in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, setzt sie sich in gechlorten Salicylaldehyd $C_6H_4Cl.CHO$ um, derselbe stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die dichter als Wasser ist und einen stechenden Geschmack und Geruch besitzt. Sie verbindet sich leicht mit Natriumbisulfit und oxydirt sich schnell an der Luft. Sie siedet bei 210°. Der gechlorte Salicylaldehyd sowohl als auch das dreifach gechlorte Toluol geben bei Oxydation mit Chromsäure gechlorte Salicylsäure (bei 137° schmelzend). Es sind also Isomere der von Beilstein aus dem Toluol erhaltenen Chloride, die bekanntlich bei der Oxydation Paraoxybenzoesäure liefern. Die beschriebenen Verbindungen geben krystallirte Nitroverbindungen. (Deut. chem. G. Berlin 1869, 135.)

Dampfspannung und Verdampfungswärme des Salmiaks. Von Aug. Horstmann. — Ein Rohr von schwerschmelzbarem Glas, 30—40 Centimeter lang und etwa 2 Centimeter weit, am hinteren Ende zugeschmolzen, lag bis zur Hälfte in einem Verbrennungsofen. Das vordere Ende war mit einem dreifach durchbohrten Kork luftdicht verschlossen. Ein Thermometer ragte durch die eine der Durchbohrungen in das Rohr hinein, so weit, dass das ziemlich kleine Gefäss desselben noch 4—5 Cent. von der vorderen Wand des Ofens entfernt war. Zwei enge Glasröhren gingen durch die anderen Durchbohrungen und verbanden das Innere des

Apparates mit einer Luftpumpe und einem Manometer. Das Verbrennungsrohr wurde, um eine Versuchsreihe anzustellen, mit Salmiakstücken gefüllt, soweit es im Ofen lag, verschlossen, vollständig ausgepumpt und stark erhitzt, um eine möglichst grosse Menge Dampf zu erzeugen. Das Thermometer wurde von dem sich verdichtenden Dampfe erhitzt. Der Stand desselben wurde gleichzeitig mit dem des Manometer's abgelesen, sobald er einige Minuten möglichst unverändert geblieben. Der Druck konnte dann durch Einlassen von Luft allmälig gesteigert und neue Beobachtungen vorgenommen werden, so lange als der Dampf nicht bis zu dem verschliessenden Korke vorgedrungen war. Der Dampf verbreitete sich in dem Rohre nach vorn in dem Masse, als er die Wände desselben und den Stiel des Thermometer auf die Verdampfungstemperatur erwärmte. In Folge dessen musste der Druck in dem Apparate constant sich vergrössern und das Thermometers aus doppeltem Grunde steigen, einmal mit dem steigenden Druck, dann, weil immer längere Stücke des Quecksilberfadens erwärmt wurden. Durch den letzteren Umstand wurde auch die Correction für den nicht erwärmten Theil des Thermometers unsicher, so dass die Temperaturbestimmungen Fehler von mehreren Graden enthalten. Bei gewöhnlichem atmosphärischen Druck verdampft der Salmiak etwas unter 340°. Man fand:

t	p	t	p
339°	756 Mm	336°	743 Mm
340	754	341	743
335	756	340	746

Bei dem niedrigsten Druck, welcher erreicht werden konnte (5—6 Mm), war die Temperatur 209°.

Zwischenliegende Beobachtungen deuten, wie der Verf. durch eine graphische Darstellung zeigt, eine stetige Curve an, von derselben Gestalt, wie die Spannungscurven der Flüssigkeiten. Die gebräuchliche, von Biot herrührende Interpolationsformel $\lg p = a + b\,\alpha^{\tau}$ giebt dieselben wieder, mit Abweichungen, welche innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen, wenn man setzt: $a = 5{,}15790$; $b = -3{,}34598$; $\lg b = 0{,}524394$; $\lg \alpha = 0{,}9989266 - 1$; $\tau = t - 258{,}5°$; Die Formel giebt z. B.:

t	p
340°	778,1 Mm
300	259,5
260	68,7
220	13,7

Die Verdampfung des Salmiaks ist also in derselben Weise vom Drucke abhängig, wie die Verdampfung der Flussigkeiten und es ist deshalb erlaubt, auf diesen Vorgang die bekannte Formel der mechanischen Wärmetheorie anzuwenden, welche aus der Spannungscurve die Verdampfungswärme berechnen läst. Es ist nach dieser Formel die Verdampfungswärme R bei der vom absoluten Nullpunct gezählten Temperatur T: $R = A\,T\,(s - \sigma)\,\frac{dp}{dt}$, worin A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit, σ und s die Volume der Gewichtseinheit des verdampfenden Körpers vor und nach der Verdampfung bezeichnen. Vernachlässigt man σ, welches gegen s sehr klein ist, und nimmt vorläufig an, dass der Salmiak bei der Verdampfung vollständig in Ammoniak und Chlorwasserstoff zerfällt, so wird $s = \frac{1}{0{,}925 \,.\, 1{,}293} \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{760}{p}$; wenn die Verdampfung bei der absoluten Temperatur T unter dem Drucke p vor sich geht. Aus der Interpolationsformel berechnet sich $\frac{dp}{dt}$ und schliesslich erhält man für R die folgenWerthe:

t	$\frac{dp}{dt}$	R
340°	19,39Mm.	698,9 Cal.
300	7,83	739,1 „
260	2,51	774,1 „
220	0,61	801,6 „

Marignac[1]) fand die Verdampfungswärme zwischen 617 und 818, im Mittel 706 Cal. Ist die Dichte des Salmiakdamptes grösser als die eines Gemisches von Ammoniak und Chlorwasserstoff (= 0,925), so wird s und damit auch R kleiner als oben angegeben. Bezeichnet d die grössere Dichte, so ist R mit $\frac{0{,}925}{d}$ zu multipliciren. Wäre z. B bei der Verdampfung unter gewöhnlichem Druck d = 1,01, wie sie Deville für 360° angiebt[2]), so fände sich R = 640,0 statt 698,9. Will man diese Zahl nach dem Vorgang Marignac's mit der von Favre und Silbermann bestimmten Verbindungswärme vergleichen, so ist zu beachten, dass auch diese letztere vor der Vergleichung verkleinert werden muss, da die Verdampfungswärme nicht mehr die ganze Verbindungswärme enthielt, wenn bei der Verdampfung ein Theil des Salmiaks verbunden bleibt. Die starke Zunahme der Werthe von R mit sinkender Temperatur künnte daher rühren, dass die Dichte des Salmiakdampfes mit sinkender Temperatur wächst, wie bei dem Phosphorchlorid. Da R für die kleinstmögliche Dichte berechnet ist, musste es sich in diesem Falle um so mehr zu gross finden, je niedriger die Temperatur. Indess ändert sich bei allen bis jetzt untersuchten Körpern[3]) die Verdampfungswärme in demselben Sinne mit der Temperatur. Jedenfalls bestätigt sich durch diese Untersuchung, dass die Verdampfungswärme bei dem Salmiak grösser ist, als bei irgend einem andern bis jetzt untersuchten Körper, und nahezu gleich der Verbindungswärme von Ammoniak und Chlorwasserstoff.

(Deut. chem. G. Berlin. 1869, 137.)

Ueber die Bildung von Perjodaten aus Jodüren durch Superoxyde. Von C. Rammelsberg. — *Jodsaures Kali*, KJO_3, zersetzt sich ohne Freiwerden von Jod und ohne Bildung von Perjodat in irgend einer Periode des Processes. *Jodsaures Natron*, $NaJO_3$, hingegen entwickelt stets Joddämpfe, es hinterlässt also nicht blos Jodnatrium, sondern einen alkalischen Rückstand. Nach längerem Schmelzen erhält man statt 75³/₄ Proc. NaJ nur 62—64 Proc. einer Substanz, welche Na_4J_2O, d. h. 6 NaJ, Na_2O_2, ist, in Wasser sich leicht auflöst, von allen Säuren unter Jodabscheidung zersetzt wird, bei der Einwirkung des Wassers aber keine Bildung von Perjodat zeigt. Harcourt erhielt direct aus Jod und Na_2O_2 die Verbindung Na_2J_2O, welche sich gegen Säuren ebenso verhält. Die *normalen Perjodate von Kalium, Natrium* und *Silber* verwandeln sich in der Hitze zuerst vollständig in *Jodate*. Das Kali- und Natronsalz, bei 200° noch unverändert, erleiden diese Zersetzung bei 250—300°, das Silbersalz (das orangerothe $AgJO_4$) ist bei 175° weisses $AgJO_3$. Diese Zersetzung beginnt aber schon weit früher, und hat Fernlund zu dem Irrthum veranlasst, in diesem Salze ein Mol. Wasser anzunehmen. Das entsprechende *Lithionsalz*, $Li_4J_2O_9$, welches beim Erhitzen unter Jodverlust in Li_5JO_6, d. h. $LiJ+2Li_2O_3$ übergeht, verhält sich vollkommen analog dem *Barytsalz*, $Ba_2J_2O_9$. Beim Glühen von Bariumnitrat entsteht immer Ba_3O_4, sehr wahrscheinlich eine bestimmte Verbindung, $2BaO+BaO_2$. Erhitzt man diese Verbindung mit einem Jodüberschuss, so erhält man eine gelbliche Masse. Die Erscheinungen sind dieselben, wenn man reines BaO_2 anwen-

---

1) Ann. Ch. Pharm. 149, 354 od. d. Zeitschr. N. F. 5, 94. 2) Compt. rend. 56, 891. 3) Vgl. Zeuner, mech. Wärmetheorie, 266.

det. Wasser zieht aus der Masse BaJ_2 und BaO aus, der weisse unlösliche Theil aber hat wieder die Zusammensetzung $Ba_5J_2O_{12}$, d. h. er verhält sich gegen Reagentien wie fünftelüberjodsaurer Baryt, oder wie der Glührückstand von jodsaurem oder überjodsaurem Baryt.

(Deut. chem. G. Berlin. 1869, 147.)

Ueber die Bildung der Perjodate. Von J. Philipp. — Chlor wirkt auf die Lösungen von neutralen Perjodaten nicht ein, ebensowenig Jod. Wenn man dagegen Jod mit den Lösungen neutraler Perjodate auf 160° erhitzt, so wird dasselbe zu Jodsäure oxydirt, während die Perjodate zu Jodaten reducirt werden. Ueberhaupt sind die Lösungen der Perjodate bei dieser Temperatur Oxydationsmittel, so dass Mangan- und Wismuthverbindungen durch sie höher oxydirt werden.

Wenn man basisches Natriumperjodat mit Wasser kocht und Chlor durch dieses leitet, so erhält man nach einiger Zeit eine Lösung, die neutrales Natriumperjodat, Chlornatrium und Natriumchlorat enthält. Dies ist der Grund, warum bei den Darstellungen des Natriumperjodats eine so verschiedene Ausbeute erhalten wird. Man muss daher einen Ueberschuss an Chlor vermeiden oder wenn dieser vorhanden ist, aus dem Filtrat durch Zusatz von kaustischem Natron und Kochen der Lösung den Rest des Perjodats ausfällen. Die Wirkung von Chlor auf das leicht lösliche basische Kaliumperjodat ist ähnlich, es schlägt sich das schwerer lösliche neutrale Salz nieder, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorkalium und Kaliumchlorat. $3K_4J_2O_9 + 6Cl = 6KJO_4 + KClO_3 + 5KCl$. (I)

Wenn man Wasser, in welchem sich basisches Perjodat und Jod befindet, kocht, so erhält man nach kurzer Zeit eine klare Lösung, die jetzt jedoch nur Natriumjodat und Jodnatrium enthält:

$Na_4J_2O_9 + 2J = 3NaJO_3 + NaJ$ (II)

Ganz ebenso wirkt Jod auf eine Lösung von basischem Kaliumperjodat.

Schreibt man die Gleichungen I. und II. auf diese Weise, so scheint auf den ersten Blick kein Grund für jede einzelne dieser eigenthümlichen Reactionen, ersichtlich. Vollkommen klar wird aber das Verhältniss, wenn man den basischen Perjodaten die Formel $RJO_4 + RHO$ giebt. Alsdann wirkt das Chlor oder Jod nur auf das Alkali in der bekannten Weise ein. Es bilden sich zunächst (z. B. beim Kaliumsalze): $6(KJO_4 + KHO) + 6Cl = 6KJO_4 + 5KCl + KClO_3 +$ aq. und $6(KJO_4 + KHO + 6J = 6KJO_4 + 5KJ + KJO_3 +$ aq.

Bei der Einwirkung von Chlor bleibt die Zersetzung in diesem Stadium stehen, bei der Zersetzung durch Jod ist dies nicht möglich, weil Jodkalium und Kaliumperjodat in Lösung neben einander nicht bestehen können. Wenn man die Lösungen von Kalium- oder Natriumperjodat und Jodkalium mischt, so scheidet sich Jod aus, und nach mehrtägigem Stehen ist, wenn man einen Ueberschuss von Jodkalium genommen hat, sämmtliches Perjodat in Jodat verwandelt. Die Thatsache, dass die Lösungen von neutralen Perjodaten in der Kälte Ozon entwickeln, liefert die Erklärung für diese Reaction. Erwärmt man das Gemenge der Lösungen, so löst sich das etwa ausgeschiedene Jod mit der grössten Leichtigkeit wieder auf und die Flüssigkeit entfärbt sich. Ebenso findet, wenn man die kochenden Lösungen von Kaliumperjodat und Jodkalium mischt, keine Jodausscheidung statt, indessen tritt eine glatte Zersetzung ein, die der Gleichung $3KJO_4 + KJ = 4KJO_3$ entspricht. Auch wenn man Jodkalium und Kaliumperjodat trocken zusammenreibt und schwach erwärmt, wirken sie aufeinander unter Feuererscheinung ein, wodurch die Thatsache erklärt wird, dass man durch Erhitzen der Jodate der Alkalien keine Perjodate erhält, da die gleichzeitig entstehenden Salze Jodkalium und Kaliumperjodat sofort auf einander einwirken würden.

Bei der Zersetzung des basischen Kaliumperjodats durch Jod müssen

sich daher $6KJO_4$ und $2KJ$ zu $8KJO_3$ umsetzen und man erhält alsdann: $6(KJO_3 + KHO) + 6J = 9KJO_3 + 3KJ$ oder $2(KJO_4 + KHO) + 2J = 3KJO_3 + KJ$. (Dent. chem. G. Berlin. 1869, 149.)

Ueber basische Verbindungen des Zinkoxyds mit Chromsäure. Von H. Philippona und J. Prüssen. — Das Salz $CrO_3, 2ZnO + 2H_2O$ entsteht durch Fällung von 3 Aequ. Zinksulfat mit 1 Aequ. neutralem Kaliumchromat als pomeranzengelber, sehr leichter, pulveriger, in Wasser nicht ganz unlöslicher Niederschlag; zersetzt sich in der Hitze in Chromoxyd und Zinkoxyd. — $2(CrO_3, 2ZnO) + 3H_2O$ entsteht durch allmäligen Zusatz von Chromsäure zu in Wasser suspendirtem basischem Zinkcarbonat, bis eine Probe des Niederschlags mit Säuren nicht mehr braust, und mehrstündiges Stehenlassen der Mischung; gleicht völlig dem vorigen Salz. — $CrO_3, 4ZnO + 3H_2O$ entsteht, wenn man eine Zinksulfatlösung in einen Ueberschuss von neutralem Kaliumchromat bringt, den anfänglich stark kaliumhaltigen Niederschlag auswäscht und durch wiederholtes Kochen mit viel Wasser von Kalium befreit; ist ein gelbes, leichtes Pulver. — $4CrO_3, 5ZnO, K_2O + 6H_2O$ wird als pomeranzengelber pulveriger Niederschlag erhalten, wenn man Zinksulfat in einen starken Ueberschuss von neutralem Kaliumchromat allmälig eingiesst, und den Niederschlag sofort mit kaltem Wasser bis zur Entfernung aller Schwefelsäure auswäscht. — Dieses Salz, wie das vorige, sind wahrscheinlich schon von Wöhler (Berzelius, Lehrb. 4, 487) erhalten worden; doch konnten die Verf. nicht beobachten, dass das Zinkkaliumsalz zuerst einen flockigen Niederschlag bilde, der erst allmälig pulverig werde. (Ann. Ch. Pharm. 149, 92.)

Zur Bildung des Methylaldehyds. Von A. W. Hofmann. Wird roher Methylaldehyd, wie er beim Ueberleiten von Luft und Holzgeistdämpfen über glühendes Platin erhalten wird, im luftverdünnten Raum eingedampft, so erhält man eine weisse, unkrystallinische Masse, welche Dioxymethylen ist, da sie mit Ammoniak im luftleeren Raum verdunstet, einen krystallinisch werdenden Syrup von *Hexamethylenamin* $C_6H_{12}N_4$[1])

Behandelt man Dioxymethylen mit Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoffsäure, gerade so wie Verf. früher die Methylaldehyd enthaltende Flüssigkeit behandelt hatte, so verwandelt sich diese Verbindung in dieselbe schön krystallisirte schwefelhaltige Verbindung, die früher als Sulfaldehyd der Methylreihe bezeichnet worden ist.

Die aus dem Dioxymethylen dargestellte Schwefelverbindung besitzt denselben Schmelzpunkt (216°) wie der aus dem Oxydationsproducte des Methylalkohols dargestellte. Derselbe Schmelzpunkt gehört auch der von Aimé Girard[2]) durch Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelkohlenstoff gewonnenen Verbindung sowie auch der Verbindung an, welche Husemann[3]) durch Erhitzen von Jodmethylen und Natriumsulfid erhalten hat. Ueberhaupt hat sich der Verf. überzeugt, dass alle diese Verbindungen vollständig identisch sind. — Der Verfasser spricht sich dahin aus, dass das Dioxymethylen erst durch Verdichtung aus dem Methylaldehyd entsteht, da die ursprüngliche aus Holzgeist erhaltene Verbindung in Wasser und Alkohol vollkommen löslich ist, während sich das Dioxymethylen in diesen Flüssigkeiten vollkommen unlöslich zeigt. Es mag hier ferner erwähnt werden, dass das Dioxymethylen einen nur äusserst schwachen Geruch besitzt, während die bei der Oxydation des Holzgeistes erhaltene Flüssigkeit einen starken Aldehydgeruch zeigt.

1) Das Hexamethylamin bildet eine wohlkrystallisirte Verbindung mit salpetersaurem Silber, die sich beim Erwärmen schwärzt und zersetzt. Die Silberprocente schwanken zwischen 38,16 und 40,75.

2) Ann. Ch. Pharm. 100, 306. 3) Ebendas. 126, 294.

Wenn man die Dampfdichte einer Verbindung in der Barometerleere genommen hat, so kehrt der Stand der Quecksilbersäule meist, sobald der Apparat erkaltet ist, also im Laufe von 1 bis 1½ Stunden, wieder zu dem Punkte zurück, den er vor dem Versuche eingenommen hatte. Als die Dampfdichte des Methylaldehyds bestimmt wurde, stand das Quecksilber nach 10 bis 12 Stunden immer noch sehr viel niedriger und selbst nach zweimal 24 Stunden war der ursprüngliche Punkt noch nicht wieder erreicht worden, ein unverkennbarer Beweis, dass der Aldehyd nur langsam und allmälig von dem normalen in dem polymolecularen Zustand übergeht.

Silbernitrat, der alkoholischen Lösung der Schwefelverbindung aus Methylaldehyd, zugesetzt, erzeugt schon in der Kälte einen weissen krystallinischen Niederschlag. Wenige Versuche waren hinreichend, denselben als ein Gemenge zweier *Silberverbindungen* zu charakterisiren, von denen sich jede leicht im reinen Zustande herstellen lässt. Hat man einen grossen Ueberschuss von Silbernitrat zur Fällung verwendet, und nachträglich noch den entstandenen Niederschlag aus einer siedenden Lösung von Silbernitrat umkrystallisirt, so schiesst die gebildete Verbindung in feinen *Nadeln* an, welche bei der Analyse die Zusammensetzung CH_2S, $AgNO_3$ zeigen. Ist dagegen der zunächst erhaltene Niederschlag aus reinem Wasser umkrystallisirt worden, so erhält man denselben in schön irisirenden *Blättchen*, welche die Zusammensetzung $3(CH_2S), AgNO_3$ besitzen. Es ist daher wohl anzunehmen, dass der Sulfaldehyd $C_3H_6S_3$ enthält, und dass die beiden erwähnten Silberverbindungen durch die Formeln $C_3H_6S_3$, $3AgNO_3$ und $C_3H_6S_3, AgNO_3$ dargestellt werden.

Hierfür spricht auch die Zusammensetzung des *Platinsalzes*. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Schwefelkörpers mit Platinchlorid in der Kälte, so bleibt die Lösung klar, aber nach etwa 24 Stunden hat sich ein gelblicher Niederschlag gebildet, der sich unter dem Mikroskop als feine Nadeln erweist. Durch Kochen der mit Platinchlorid versetzten Lösung des Schwefelkörpers wird dieser Niederschlag $2C_3H_6S_3, PtCl_4$ alsbald gebildet.

Der Verf. glaubt, dass dem schwefelhaltigen Methylmetaldehyd $C_3H_6S_3$ entsprechend der starre Methymetaldehyd $C_3H_6O_3$[1]. ist.

Eine Verbindung von Methylaldehyd mit Ammoniak, analog dem gewöhnlichen Aldehyd-Ammoniak, ist bis jetzt nicht erhalten worden, ebenso wenig eine Verbindung mit den primären Sulfiten des Kaliums und Natriums. Auch die dem Thialdin analoge Base konnte nicht erhalten werden. Das Fehlschlagen dieser Versuche kann einfach dem Umstande zuzuschreiben sein, dass man es eigentlich immer mit dem polymoleculären Condensationsproducte und nicht mit dem Methylaldehyd selber zu thun hat. Der Verf. zeigt, dass die stickstoffhaltige Base, welche durch die Einwirkung des Ammoniaks unter Wasserausscheidung aus dem starren Methylaldehyd entsteht, durch die Einwirkung von Säuren unter Aufnahme der Elemente des Wassers wieder in Ammoniak und Methylaldehyd übergeführt wird.

(Deut. chem. G. Berlin. 1869, 152)

Polymeres Cyanbromid. Von A. Eghis. — Das gewöhnliche Cyanbromid ($CyBr$) lässt sich gerade so wie das entsprechende Chlorid in eine isomere Verbindung von höherm, wahrscheinlich dreifachem Moleculargewicht umwandeln. — Kocht man frisch aus Quecksilbercyanid und Brom bereitetes Cyanbromid in zugeschmolzener Röhre 8 bis 10 Stunden lang bei 130—140°, so giebt sich beim Oeffnen der Röhre ein nicht unbeträchtlicher, von freiem Cyan herrührender Druck zu erkennen, und die farblosen wasserklaren Krystalle sind in eine amorphe, von freiem Brom

1) Der Verf. hält die Darstellung des Methylmethaldehyds aus der Glycolsäure (diese Zeitschr. N. F. 2, 261) für die beste.

gelblich gefärbte Masse übergegangen, welche sich nur schwierig von der Glaswand entfernen lässt. Eine gewisse Menge gewöhnlichen Cyanbromids bleibt selbst bei länger fortgesetztem Erhitzen unverändert. Zweckmässiger erhitzt man Cyanbromid und wasserfreien Aether. Dann wird ein vollkommen amorphes weisses Pulver CNBr oder wahrscheinlich $(CNBr)_3$ erhalten, unlöslich in Benzol und absolutem Alkohol, kaum löslich in wasserfreiem Aether. Sein Schmelzpunkt liegt über 300°, sein Siedepunkt noch höher. Es scheint nicht ohne Zersetzung flüchtig zu sein, an eine Gasvolumgewichtsbestimmung war daher nicht zu denken.

Feuchte Luft zersetzt das Bromid zu Cyanursäure. Erhitzt man es in zugeschmolzener Röhre mit Wasser auf 100°, so krystallisirt bei Erkalten aus der Bromwasserstoff enthaltenden Lösung reine Cyanursäure.

(Deut. chem. G. Berlin. 1869, 159.)

Oxyneurin. Von O. Liebreich. — Durch Oxydation von Trimethyloxäthylammonium hat der Verf. eine Base erhalten, deren Salz die Formel $C_5H_{12}O_2NCl$ zukömmt[1]). Dieselbe Verbindung liess sich aus der Monochloressigsäure mit Trimethylamin gewinnen.

Um über die Zusammensetzung der freien Base Aufschluss zu erhalten, wurde die Base an Chlorzink gebunden. Es entsteht eine in mikroscopischen Krystallen sich absetzende Verbindung, der nach den Analysen folgende Zusammensetzung zukommt: $(C_5H_{11}O_2N)_2Cl_2Zn$. Aus dieser Verbindung allein lässt sich der Schluss ziehen, dass die freie Base $C_5H_{11}O_2N$ sei und nicht analog der für die Oxäthyl-Base angenommenen Zusammensetzung $C_5H_{13}O_3N$.

Die freie Base, welche man in wohlausgebildeten hygroskopischen Krystallen aus der alkoholischen Lösung erhalten kann, zeigte auch die oben angegebene Zusammensetzung. Dass der äthylirten Base die Zusammensetzung $C_8H_{17}O_2N$ und nicht $C_8H_{19}O_3N$ zukömmt, ist bereits von A. W. Hofmann ausgesprochen worden.[2])

Das Salz einer Base, die man durch Einwirkung von Trimethylamin auf Monochlorhydrin des Glycerins erhielt und deren Salz die Zusammensetzung $C_6H_{16}O_2NCl$ zukömmt, konnte wegen seiner Beständigkeit nicht oxydirt werden. (Deut. chem. G. Berlin. 1869, 167.)

Ueber einige Bestandtheile von Fraxinus excelsior L. Von Wilh. Friedr. Gintl. — Wie vom Verf. bereits früher (diese Z. N. F. 4,731) angeführt ist, findet sich das Bleisalz einer hier zu besprechenden Säure in grösster Menge in den ersten Fractionen des Niederschlages, der durch Fällung des wässerigen Blätterinfusums mit neutralem, essigsaurem Bleioxyd erhalten werden kann, ohne dass indess nicht auch geringe Mengen dieser Säure in den späteren Fractionen nachweisbar wären. Das Verfahren, welches zur Reindarstellung der Säure in Anwendung gebracht wurde, ist folgendes. Eine einer Menge von 35 Pfund trockener Blätter entstammende Partie eines heiss bereiteten Infusums wurde nach dem Erkalten so lange mit neutralem essigsaurem Bleioxyd versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Die so erhaltene, gelbbraun gefärbte Fällung wurde nach dem Abfiltriren und möglichst vollkommenen Aussüssen mit Wasser, noch feucht in siedend heisses Wasser eingetragen, dem ungefähr 5 Proc. an concentrirter Essigsäure zugesetzt worden waren. In dieser Flüssigkeit löste sich der grösste Theil des Bleiniederschlages, und es blieb nur ein verhältnissmässig geringer Antheil eines grobflockigen, graubraun gefärbten Niederschlages (vornehmlich Bleipectinat nebst phosphorsaurem und schwefelsaurem Bleioxyd) ungelöst zurück. Die erhaltene schwach-gelb gefärbte Lösung wurde noch siedend heiss von dem ungelösten Antheile

1) Deut. chem. G. Berlin, 1869, 13 od. d. Zeitschr. N. F. 5, 318.
2) Procedings of the Royal Soc. 11, 529.

durch Filtration getrennt und abkühlen gelassen. Nach vollständigem Erkalten hatte sich eine ziemliche Menge eines körnig krystallinischen bräunlich gefärbten Absatzes gebildet, der vornehmlich aus der Bleiverbindung der im Folgenden zu besprechenden Säure bestand, während in der Lösung sich hauptsächlich neben einem geringen in Auflösung verbliebenen Reste desselben Bleisalzes, Gerbsäure fand, von der nur ein kleiner Antheil mit in den Niederschlag eingegangen war. Dieser wurde nunmehr auf einem Filter gesammelt, gewaschen und sodann unter Wasser mittelst Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die von dem Schwefelblei abfiltrirte, schwach weingelb gefärbte Flüssigkeit wurde nun im Wasserbade soweit verdampft, bis ein zäher Syrup zurück blieb, welcher nach völligem Erkalten mit einer grösseren Menge höchst rectificirten Alkohols behandelt wurde, von dem ein grosser Theil der syrupdicken Masse aufgenommen wurde, während eine Menge eines schmutzig graubraun gefärbten Gerinsels (vornehmlich aus einem Rest von Pectin, sowie, wie sich später erwies aus dem abgeschiedenen Kalksalze der Säure bestehend) ungelöst zurückblieb, und durch Filtriren von der durch Zersetzungsproducte der Gerbsäure dunkelbraun gefärbten, die Hauptmasse der in Rede stehenden Säure enthaltenden alkoholischen Lösung getrennt wurde. Nachdem die so erhaltene klare Lösung durch Destillation von der Hauptmenge des Alkohols getrennt worden war, wurde der Destillationsrückstand mit Wasser aufgenommen, wobei sich eine Menge eines zu hartzartigen Klümpchen zusammenbackenden Körpers (der sein Entstehen der Zersetzung der Gerbsäure verdankte) unlöslich abschied. Da Versuche, die immerhin noch ziemlich stark braungefärbte wässerige Flüssigkeit durch Behandeln mit Schwefelblei oder mit Thierkohle zu entfärben, nicht von dem entsprechenden Erfolge begleitet waren, während ein Vorversuch zeigte, dass die Säure ein leicht krystallisirbares saures Ammoniumoxydsalz liefere, so verwandelte man die ganze vorhandene Säuremenge, durch Neutralisation der Hälfte der Lösung mit kohlensaurem Ammoniumoxyd und Zumischen der andern Hälfte, in ein solches saures Ammoniumoxydsalz, das zunächst durch Eindampfen der Flüssigkeit zum Krystallisiren gebracht wurde. Nach mehrtägigem Stehen war die ganze Lösung zu einem Haufwerk von Krystallen erstarrt, welche durch Pressen von der anhängenden gefärbten Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt wurden. Nach achtmaligem Umkrystallisiren war das Salz völlig weiss, und konnte nunmehr, da es, der Gleichartigkeit der Krystalle nach zu schliessen, nur einer Säure anzugehören schien, diese daraus abgeschieden werden. Zu diesem Ende wurde das Salz in Wasser, worin es ziemlich leicht löslich, aufgelöst und die erhaltene Lösung so lange mit reiner Bleizuckerlösung versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Dieser Anfangs flockige, bald aber krystallinisch werdende, völlig weisse Niederschlag wurde nach dem Abfiltriren und Waschen, unter möglichst wenig Wasser mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und so nach dem Abfiltriren von Schwefelblei eine wasserklare Flüssigkeit erhalten, die beim Verdampfen im Wasserbade einen zähen Syrup lieferte, aus welchem sich bei längerer Zeit währendem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure endlich eine nahezu feste, aus einem Haufwerk krümmliger Krystalle bestehende Masse gebildet hatte. Da die so erhaltene völlig weisse Krystallmasse bei dem Versuche eine Probe derselben in Aether zu lösen, sich als in Aether nicht vollkommen löslich erwies, so wurde die gesammte Menge derselben mit Aether behandelt und nach längerem Kochen die entstandene Lösung von dem allerdings nur wenig betragenden unlöslichen Antheile, der sich bei der nachherigen Untersuchung als eine Partie unveränderten Ammoniaksalzes erwies, durch Filtration getrennt. Nachdem die ätherische Lösung durch Destillation aus dem Wasserbade von der Hauptmenge des Aethers befreit worden war, blieb endlich ein farbloser zäher Syrup, der nach mehrtägigem Stehen in einem trockenen Raume abermals zu einer durchwegs krystallinischen weissen Masse er-

starrte. Die so erhaltene Verbindung erwies sich völlig aschenfrei. Es wurden 15 Grm. der Verbindung erhalten.

Die so dargestellte Säure hat die Zusammensetzung $C_4H_6O_5$ und erwies sich durch ihre Salze und deren Krystallwassergehalt, ihre Löslichkeit und ihren Shhmelzpunct (85—85,5°) als *optisch unwirksame Aepfelsäure,* wie diese aus Monobrombernsteinsäure erhalten werden kann. Die Säure ist in den Blättern theils in freiem Zustand theils als Kalksalz vorhanden.

(Akad. Z. Wien. 59. (1869.)

Ueber die Lösungen von Jod in Wasser und in wässrigem Jodkalium. Von L. Dossios und W. Weith. — Durch Destillation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure völlig gereinigtes Wasser- und chlorfreies Jod wurden zu den Versuchen verwendet. Nach heftigem Schütteln und eintägigem Stehenlassen wurde die Jodlösung mit ganz verdünntem unterschwefligsaurem Natron (1 cc. entsprechend 0,0006175 Grm. Jod) titrirt. Die Bestimmungen wurden bei 6,3° vorgenommen und ergaben im Durchschnitt einen Jodgehalt von 0,01519173 Grm. in 1000 cc. (Gay-Lussac fand 0,01428). Nach zweitägigem Stehen mit überschüssigem Jod hatte der Jodgehalt schon beträchtlich zugenommen, es wurden bei nahe derselben Temperatur (6,1°) zu 0.016981625 gefunden. Eine neue Zunahme beobachtete man, als nach einer Woche dieselbe Lösung titrirt wurde. Es fanden sich (bei 6.2°) 0,01753842 Grm. im Liter. Drei Monate später enthielt die Lösung sogar beinahe doppelt so viel freies Jod. Um zu prüfen, ob jene Erhöhung des Jodgehaltes von der Bildung von Jodwasserstoff bedingt sei, wurde eine grössere Menge der Lösung mit völlig reinem Schwefelkohlenstoff mit aller Vorsicht behandelt. Die ganz farblose Lösung zeigte entschieden saure Reaction — sie röthete Lakmuspapier — sie entfärbte sofort eine nicht unbeträchtliche Menge von Cyaninlösung. — Zur Nachweisung des Jodwasserstoffs wurde eine andere Menge mit Stärkelösung versetzt, die Flüssigkeit blieb vollständig farblos — ein Beweis, dass sämmtliches freies Jod durch den Schwefelkohlenstoff entzogen worden war. — Bei Zusatz eines Tropfens rother Salpetersäure trat dann sofort eine sehr starke Bläuung ein. [1]) Diese Versuche wurden mehrmals und stets mit demselben Erfolge wiederholt.

Lösungen von Jod in Jodkalium. Um zu entscheiden, ob jene Lösungen eigentliche chemische Verbindungen seien, wurden folgende Versuche angestellt. Beaudrimont [2]) gibt an, dass man den Lösungen von Jod in Jodkalium das erstere vollständig durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff entziehen könne. Jener Lösung wird das Jod nicht nur durch CS_2, sondern auch durch Aether, Chloroform u. s. w. so vollständig entzogen, dass ganz farblose Flüssigkeiten zurückbleiben. Auch beim Durchleiten eines Luftstromes bei gewöhnlicher Temperatur kann man den Jodlösungen in Jodkalium Jod entziehen.[3]) Piffard [4]) meint, dass diese Lösungen durchaus nichts anderes seien, als Mehrfach-Jodkalium zusammengesetzt nach der Formel KJ_3 für die concentrirten und KJ_2 für die verdünnten. Einen Hauptgrund für diese Ansicht glaubt er darin zu finden, das jene Lösungen mit essigsaurem Blei Niederschläge von der Zusammensetzung PbJ_2 [5]) und PbJ_2 (?) erzeugen.

Die Verf. zeigen, dass beim Zusammentreffen von Bleiacetat mit Jodlösungen zunächst das Jodkalium unter Bildung von Jodblei zersetzt wird. Dem Jod wird das Lösungsmittel entzogen und es scheidet sich gleich-

1) Bei dieser Zersetzung des Wassers wird wahrscheinlich Sauerstoff als solcher entstehen, und da er in geringer Menge auftritt, grösstentheils absorbirt bleiben. H_2O_2 konnte nicht nachgewiesen werden.

2) Compt. rend. 51, 827.

3) Beaudrimont hat dasselbe Verhalten bei der Jodstärke beobachtet.

4) Diese Zeitschr. 1861. 151. 5) Pb = 105.

zeitig mit dem Jodblei ab. Dass die Niederschläge annähernd dasselbe Verhältniss zwischen Metall und Jod zeigen müssen wie die Lösung, aus der sie entstanden, versteht sich bei der geringen Löslichkeit des Jods von selbst. Lösungsmittel entziehen den Niederschlägen nach und nach das Jod.

Zum Zwecke der quantitativen Bestimmung der Löslichkeit von Jod in Jodkalium wurden zunächst reines Jod und Jodkalium dargestellt. Das erstere durch wiederholte Sublimation gereinigt, war chlor- und bromfrei. Das Jodkalium stelle man durch Zusammenbringen von chemisch reinem Jod mit Eisenspähnen, Fällen mit reinem überschüssigem Kaliumcarbonat und Neutralisiren mit Jodwasserstoff dar. Das Salz war vollständig frei von Jodsäure, Chlor, Schwefel und Eisen. Die durch Lösen von Jodkalium in annähernd bestimmten Wassermengen erhaltene Flüssigkeit wurde mit überschüssigem Jod in Stöpselgläsern zusammengebracht und unter öfterem Schütteln 10 Tage lang der Einwirkung überlassen. Nach dieser Zeit wurden die Lösungen einen Tag bei einer Temperatur (7—7,3°) erhalten und dann der Analyse unterworfen. Das specifische Gewicht wurde mit Hülfe des Pycnometers bestimmt. Den Jodgehalt ermittelte man durch Titration mit ganz verdünntem unterschwefligsaurem Natron, das zu Anfang und zu Ende der Versuche auf eine abgewogene Menge reinen Jods eingestellt worden war.

Nr. des Versuches	Spec. Gewicht bei 7,9°	Procente	
		Jodkalium	Jod
1	1,0234	1,802	1,173
2	1,0433	3,159	2,303
3	1,0668	4,628	3,643
4	1,0881	5,935	4,778
5	1,1112	7,201	6,037
6	1,1382	8,663	7,368
7	1,1637	10,036	8,877
8	1,1893	11,031	9,949
9	1,2110	11,893	11,182
10	1,2293	12,643	12,060

(Naturf. G. z. Zürich 1868, 258.)

Densität einiger Salzlösungen. Von A. C. Oudemans jr. — Verf. ist durch eine physikalische Arbeit veranlasst worden, von einer Reihe von Salzlösungen das spec. Gewicht zu bestimmen. Es stellt seine Beobachtungen in Tabellen zusammen, welche den procentischen Gehalt der Lösung und ihre Dichte enthalten. Der Raum erlaubt uns nicht die Tabellen hier aufzunehmen, wir wollen nur darauf aufmerksam machen, dass die Untersuchungen sich bezogen auf: Magnesiumsulfat, Magnesiumnitrat, Chrommagnesium, Mangannitrat, Bleiacet, Zinknitrat. (Z. analyt. Chem. 1868, 419.)

Verbindungen des Ammoniaks mit Cyansilber und Schwefelcyansilber. Von W. Weith. — 1. *Cyansilber-Ammoniak.* Bei dem Behandeln der Cyanüre mit ammoniakalischer Silberlösung oder beim Erhitzen von Cyansilber mit Ammoniak erhielt man nach dem Erkalten eine reichliche Menge farbloser stark glänzender Krystalle, die beim Liegen an der Luft sehr schnell Ammoniak verlieren unter Zurücklassung von reinem Cyansilber. Um dieselben zu analysiren, wurden sie möglichst rasch durch Abpressen von anhängender Mutterlauge befreit und das Ammoniak durch Titration mit Zehntel-Normalsäure (I. und II.) oder durch Erhitzen auf 100° bis zu unveränderlichem Gewichte (III.) bestimmt. Das Cyansilber wurde als metallisches Silber gewogen.

Das Cyansilberammoniak $CNAgNH_3$ schiesst beim langsamen Abküh-

len in oft zollangen klinorhombischen Krystallen an. Die schiefrhombischen Tafeln stellen die Combination von Prisma und Basisfläche dar; häufig treten ausserdem noch Domenflächen auf. In ihrem ganzen Habitus zeigen die Krystalle eine täuschende Aehnlichkeit mit Gypsblättchen. Beim Zusammenbringen mit Wasser geben die Krystalle unter knisterndem Geräusche und Verlust des Glanzes ihr Ammoniak allmälig ab. Vertheilt man die Krystalle in Wasser und setzt dann einige Tropfen Lakmustinctur und eine zur Sättigung des Ammoniaks ungenügende Säuremenge zu, so bleibt die Flüssigkeit eine Zeit lang roth und färbt sich erst nach und nach blau — ein Beweis, dass das Ammoniak chemisch gebunden ist und nicht etwa blos anhängt. Mit Ammoniakflüssigkeit kann man es stundenlang auf 150—200° erhitzen, ohne irgend welche Zersetzung zu beobachten [1]).

2. *Schwefelcyansilberammoniak*. Löst man Schwefelsilber in heisser concentrirter Ammoniakflüssigkeit, so scheiden sich beim Erkalten farblose stark glänzende Blättchen CNS. Ag.NH_3 ab, die dem Argentammoniumcyanür sehr ähnlich sind und wie dieses beim Liegen an der Luft sich sehr rasch unter Abgabe von Ammoniak zersetzen, aber in Ammoniaklösung bis 200 unzersetzt erhitzt werden können.

Aus *verdünntem* Ammoniak scheidet sich das Rhodansilber in Krystallen ab, die kein Ammoniak enthalten. (Naturf. G. v. Zürich 1868, 267.)

Ueber die Identität der s. g. Abietinsäure und der Sylvinsäure. (Erwiederung auf Maly's Bemerkungen d. Zeitschr. N. F. 5, 304). Von A. Strecker. — Verf. erwiedert auf die Bemerkungen Maly's (Ann. Ch. Ph. 149, 244) zu der Arbeit von Duvernoy, welche in des Verf. Laboratorium gemacht ist, dass Malys Abietinsäure aus Colophonium dargestellt wird, also aus dem nämlichen Material, und auch auf die nämliche Weise wie die Sylvinsäure von Unverdorben, Trommsdorff, Siewert u. s. w., dass die Eigenschaften der Abietinsäure mit denen der Sylvinsäure im allgemeinen übereinstimmend beschrieben werden, abgesehen vom Schmelzpunct, für welchen die Angaben von anderen Autoren zwischen 162 und 129° Duvernoy fand 129° Maly's eigene Angaben aber zwischen 165 und 129° schwanken. Die von Trommsdorff, Liebig, Rose, Siewert ausgeführten Analysen der Sylvinsäure und ihrer Salze führen zur Formel $C_{20}H_{30}O_2$; dem gegenüber betrachtet Verf. Maly's Analysen als ungenau. Maly bezeichnet es als ein Irrthum, wenn Duvernoy Sylvinsäure für identisch mit Abietinsäure erklärt, Maly selbst sagt aber (Ann. Ch. Ph. 129,94): „Für die Sylvinsäure der meisten Autoren habe ich durch Umrechnung ihrer noch mit dem alten Kohlenstoffäquivalent berechneten Analysen gezeigt, dass sie dieselbe Substanz in Händen hatten, mit der ich meine ersten und jetzigen Versuche angestellt habe", also Abietinsäure. (Ann. Ch. Ph. 150, 131.)

Verhalten einiger Doppelcyanüre gegen ammoniakalische Silberlösung. Von W. Weith. — In der Absicht aus dem Ferrocyansilber das Cyan abzuscheiden, wurde versucht dasselbe durch Behandeln mit Quecksilberoxyd, nach der Methode von Rose (Zeitschr. analyt. Chemie, 1, 297.) zu zerlegen. Es zeigte sich dabei, dass selbst nach sehr lange andauerndem Kochen die Zersetzung nur unvollständig ist, indem nur ein

1) Reines Cyansilber wurde mit überschüssigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre anhaltend auf 200° erhitzt und der Röhreninhalt nach dem Verdünnen mit Salpetersäure angesäuert. Das Cyansilber schied sich unverändert ab; im Filtrat entstand durch Salzsäure eine äusserst schwache Trübung, die indessen auf die spurweise Löslichkeit des Cyansilbers in Salpetersäure zurückzuführen ist, da man neben dem Silber in der Lösung Cyanwasserstoff durch die Berlinerblaureaction nachweisen konnte.

sehr geringer Theil des Cyan's in Form von Cyanquecksilber in Lösung geht. Ein Versuch, die Zerlegung Ferrocyansilbers durch Kalihydrat zu bewerkstelligen, führte ebensowenig zu dem gewünschten Resultate. Es wurde nicht ganz die Hälfte des Silbers und beinahe sämmtliches Eisen in Form von Oxyden abgeschieden, während sich in der Lösung Cyansilbercyankalium und wenig Ferrocyankalium vorfand.

Vollständig gelingt dagegen die Zersetzung des Ferrocyansilbers, wenn dasselbe mit Ammoniakflüssigkeit gekocht wird. Es scheidet sich dann sämmtliches Eisen als Oxyd ab, während die Lösung das Cyan als Cyansilber und Cyanammonium enthält; $Cy_6FeAg_4 + 2NH_3 + H_2O = FeO + 4AgCy + 2NH_4Cy$. Diese Zersetzung hat zunächst für die qualitative Analyse Interesse. Gewöhnlich findet man als unterscheidendes Merkmal für das Ferrocyansilber angegeben, dass dasselbe in Ammoniakflüssigkeit unlöslich sei. Diese Angabe ist richtig, insofern sie das Ferrocyansilber selbst betrifft. Man braucht aber nur mässig erwärmte Flüssigkeiten anzuwenden, oder das Ammoniak selbst in der Kälte kurze Zeit mit dem Niederschlage stehen zu lassen, um in der abfiltrirten Lösung, beim Ansäuren, einen mehr oder weniger starken Niederschlag von Cyansilber zu erhalten, dessen Entstehung aber leicht zu Täuschungen Veranlassung geben kann. Bringt man Ferrocyansilber, statt mit Ammoniak, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung zusammen, und erhitzt einige Zeit, so wird alles Eisen als Oxyd abgeschieden, während aus der Lösung nach dem Ansäuren mit Salpetersäure die ganze Menge des vorhandenen Cyan's als Cyansilber erhalten werden kann. Aehnlich wie gegen Ferrocyansilber verhält sich die ammoniakalische Silberlösung gegen Ferrocyankalium, Ferridcyankalium, Berlinerblau, u. s. w.; — die Metalle werden als Oxyde, resp. Hydrate abgeschieden, und sämmtliches Cyan geht als Cyansilber in Lösung. Selbst das Kobaltidcyankalium, das der Einwirkung des Quecksilberoxyds widersteht, wird beim Erhitzen mit ammoniakalischem Silbernitrat auf 150° unter Bildung von Cyansilber in Kobaltoxyd und Kaliumhydrat zerlegt. Da die Zersetzung quantitativ verläuft und das Cyansilber selbst durch mehrstündiges Erhitzen mit Ammoniakflüssigkeit in keiner Weise verändert wird, kann man das Verfahren zur Bestimmung des Cyan's verwerthen. Zweckmässig nimmt man die Zersetzung im geschlossenen Rohre vor. Man bringt zunächst die in einem Röhrchen abgewogene Verbindung in die an einem Ende zugeschmolzene Röhre, und fügt dann, nachdem man das andere Ende zum Trichter verengert hat, eine Auflösung von überschüssigem Silbernitrat in concentrirter Ammoniakflüssigkeit zu. Nach dem Zuschmelzen erhitzt man dann im Wasserbade — in der Regel ist nach 4—5 Stunden die Zersetzung vollendet. Beim Erkalten findet man im Rohre eine prächtige Krystallisation der Verbindung von Cyansilber mit Ammoniak. Man bringt den Röhreninhalt in eine Schale, erwärmt gelinde zur Lösung der Krystalle und trennt von dem abgeschiedenen Metalloxyd durch Filtration und Auswaschen mit Ammoniak. Das Filtrat wird mit etwa dem doppelten Volum Wasser versetzt, mit Salpetersäure angesäuert und das sich abscheidende Cyansilber am einfachsten als metallisches Silber gewogen. In dem Filtrate vom Cyansilber können noch etwa vorhandene lösliche Metalloxyde, Kali, Natron, u. s. w., nach Ausfällen des überschüssigen Silbers, auf gewöhnliche Weise bestimmt werden. Im Falle, dass Ferrocyanverbindungen der Analyse unterworfen wurden, enthält das gebildete Eisenoxyd stets metallisches Silber beigemengt, entstanden durch Einwirkung des zunächst abgeschiedenen Eisenoxyduls auf überschüssiges Silberoxyd.

Die Zersetzung des Ferrocyankaliums z. B. liesse sich durch folgende Gleichungen ausdrücken: I. $(CN)_6FeK_4 + 3Ag_2O + 2H_2O = 6AgCN + 4KHO + FeO$. II. $2FeO + Ag_2O = Fe_2O_3 + Ag_2$. Von dem anhängenden Silber kann man das Eisenoxyd durch Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak befreien.

Ferrocyankupfer kann nicht nach dem angeführten Verfahren unter-

sucht werden, da das Kupfer zu einer Silberabscheidung Veranlassung giebt. Vielleicht: I. $2CuO + 4Ag(CN) = 2Ag_2O + 2Cu(CN)_2$. II. $2Cu(CN)_2 = Cu_2(CN)_2 + (CN)_2$. III. $Cu_2(CN)_2 + 2Ag_2O = 2CuO + 2Ag(CN) + Ag_2$.

(Naturf. G. z. Zürich 1868, 273.)

Ueber einige Molecular-Verbindungen des Phenols. Von Jos. Romel. Der Verf. zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass die Verbindungen des Phenols mit Basen keine atomistische Verbindungen, sondern moleculare Aneinanderlagerungen sind.

Phenol-Kali. Wurde auf 2 Weisen durch Lösung und durch Schmelzen dargestellt. Mischt man alkoholische Lösungen von 94 Th. Phenol und 56 Th. Kalihydrat und verdunstet, so erhält man nach dem Erkalten eine aus kleinen, glimmerartigen, durchsichtigen, stark lichtbrechenden Blättern bestehende Krystallmasse, die über Schwefelsäure getrocknet wird. Nach der zweiten Methode muss man 62,6 Th. Phenol und 37,4 Th. Kalihydrat anwenden und das Kalihydrat nach und nach zu dem geschmolzenen Phenol setzen, bis die Masse aufhört, ganz homogen zu sein. Die auf beide Weisen erhaltene Verbindung bildet immer durchsichtige, weisse Blätter, die Feuchtigkeit aus der Luft absorbiren und sich zuerst gelb, dann rothbraun färben. Sie schmilzt zwischen 94 und 95° und krystallisirt beim Erkalten wieder. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich, auch in wasserhaltigem Aether löst sie sich, aber in wasserfreiem ist sie fast unlöslich. Sie enthält kein Krystallwasser, aber noch Constitutionswasser, welches ohne Zersetzung der Verbindung nicht ausgetrieben werden kann. Ihre Formel ist C_6H_6O,KHO[1].

Phenol-Kupferoxyd. Man giesst eine Lösung von 12 Th. Kupfervitriol in eine wässrige Lösung von 15 Th. Phenol-Kali und lässt das Gemenge 24 Stunden stehen. Die so erhaltene und über Schwefelsäure getrocknete Verbindung ist ein grünes in Säuren unlösliches Pulver von der Zusammensetzung $2(C_6H_6O) + 3(CuH_2O_2)$. Man kann ohne Zersetzung kein Wasser aus ihr austreiben.

Phenol-Quecksilberoxyd. Wird durch wechselseitige Zersetzung als ein lebhaft orangefarbiger Niederschlag erhalten, der beim Trocknen über Schwefelsäure ziegelroth wird. Er ist nur in Salzsäure und Salpetersäure löslich und giebt beim Kochen mit letzterer Säure eine intensiv goldgelbe Lösung. Zusammensetzung: C_6H_6O,HgO_2H_2.

Phenol-Chinin. Eine alkoholische Lösung von 8,72 Grm. schwefelsaurem Chinin wurde nach und nach in eine alkoholische Lösung von 3 Th. Phenol-Kali eingegossen. nach 24 stündigem Stehen das gefällte schwefelsaure Kali abfiltrirt und bei gelinder Wärme verdunstet. So wurden schöne in Alkohol und Säuren leicht lösliche, in Aether und Wasser fast unlösliche Krystalle von der Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O_2,C_6H_6O$ erhalten.

Da das Phenol-Kali in wasserfreiem Aether fast ganz unlöslich ist, sich in wasserhaltigem aber theilweise löst und der ungelöst bleibende Theil nach einiger Zeit rothbraun wird, so kann man dieses Verhalten sehr gut benutzen um die Gegenwart von Wasser im Aether zu erkennen.

(Bull. soc. chim. 11, 120. Fevr. 1869).

Notiz über die quant. Bestimmung des Jods in verschiedenen Flüssigkeiten (z. B. im Harn). Von Heinr. Struve. — Bereitet man sich eine Jodkaliumlösung von einem bestimmten Gehalt und setzt man zu bestimmten verschiedenen Mengen dieser Lösung gleiche Mengen von

---

1) Der Verf. führt an, dass er im Mittel von 4 Versuchen in dieser Verbindung 56,6 Proc. Phenol, 31,3 Proc. Kalihydrat und 12 Proc. Wasser gefunden habe. Wie diese Zahlen zu der Formel C_6H_6O,KHO führen, ist uns nicht verständlich. F.

CS_2 und darauf einige Tropfen Untersalpetersäure oder rauchende Salpetersäure hinzu, so wird alles Jod in Freiheit gesetzt. Führt man diese Versuche in kleinen Glasflaschen mit gut schliessendem Glasstöpsel aus, so kann man nach dem Zusatz der Säure den Inhalt umschütteln, wodurch das in Freiheit gesetzte Jod vollständig von CS_2 aufgelöst wird und denselben mehr oder weniger stark färbt. Füllt man darauf das Fläschchen mit reinem Wasser an, so kann man bald darauf die überstehende saure Flüssigkeit mit einem kleinen Heber abgiessen und durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser den Inhalt so auswaschen, dass man schliesslich im Fläschchen unter einer Schicht reinen Wassers gleiche Mengen CS_2 hat, die von verschiedenen, aber bestimmten Jodmengen gefärbt sind. Zur Darstellung solcher verschiedenen Färbungen benutzte man eine Jodkaliumlösung on 1 Grm. Jodkalium in 1000 cc. Wasser; folglich waren in 1 cc. dieser Lösung 0,001 Jodkalium oder 0,00076 Jod enthalten; ferner war die Bürette derartig, dass 21 Tropfen derselben einem cc entsprachen. Vom Schwefelkohlenstoff wurden zu einem jeden Versuch 5 cc angewendet. Unter Beobachtung dieser Verhältnisse wurde folgende Reihe von Normalfärbungen dargestellt:

Anzahl der Tropfen der Normallösung	Jodkalium	Jod
1	0,000048	0,000036
2	0,000096	0,000072
3	0,000144	0,000108
4	0,000192	0,000144
6	0,000288	0,000216
8	0,000384	0,000288
10	0,000480	0,000360
12	0,000576	0,000432
14	0,000672	0,000504
18	0,000864	0,000648
21	0,001000	0,000756
30	0,001440	0,001080

Beim Zusammenhalten dieser so bereiteten Normalfärbungen kann man in ausgezeichneter Weise die Farbenunterschiede erkennen und wird in der Anordnung der Farben gewiss keinen Fehler begehen. Man füllt die ausgewaschenen Normallösungen des sicheren Vergleiches wegen in kleine *ganz staubfreie* Glasröhren von reinem weissen Glase von gleicher Stärke, die eine Länge von 15Cm. bei 8 Mm. innren Durchmesser haben und zugeschmolzen werden. Die Röhren müssen vor Licht geschützt werden. Die Bestimmung geschieht durch eine einfache Vergleichung unter möglichst gleichen Bedingungen (in gleichen Röhren u. s. w.) einer erhaltenen Färbung von 5 cc Schwefelkohlenstoff oder eines Vielfachen desselben mit den Normallösungen. (Akad. z. Petersburg. 13, 276 (1868).

β Dibrombenzol. Von Ferd. Riese. — Bei der Darstellung von gewöhnlichem Dibrombenzol wurde eine kleine Menge eines flüssigen Dibrombenzols erhalten. Das β Dibrombenzol erstarrt erst unter 0°, schmilzt dann bei — 1° und siedet bei 214° unzersetzt, während das schon bekannte α Dibrombenzol bei 89° schmilzt und bei 219° siedet. Durch Auflösen in rauchender Salpetersäure und Ausfällen mit Wasser entsteht ein β Nitrodibrombenzol, welches bei 58° schmelzende Nadeln bildet (α Nitrodibrombenzol schmilzt bei 84°).

Natrium wirkt wenig heftig auf α Dibrombenzol ein, es entstehen bromhaltige Verbindungen, Diphenyl und ein über 360°, aber unter dem Siedepunct des Schwefels siedender krystallisirter Kohlenwasserstoff.

(Dent. chem. G. Berlin 1869, 61.)

Synthese aromatischer Säuren.

Von Ad. Würtz.

(Compt. rend. 68, 1298.)

90 Grm. Monobrombenzol wurden mit 60 Grm. Chlorkohlensäure-Aether und 3,5 Kilogrm. Natriumamalgam (1 procentig) erhitzt. Die Reaction verläuft langsam und man muss mehrere Tage auf 100° oder besser auf 110° erhitzen. Es entwickelt sich Kohlensäure, Kohlenoxyd und zuweilen ein mit grüngeränderter Flamme brennendes Gas, wahrscheinlich Chloräthyl. Wird die Umsetzung in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt, so ist es gut, sie jeden Tag zu öffnen. Wenn die Flüssigkeit ganz verschwunden ist, wird die Masse mit Aether ausgezogen und von der ätherischen Lösung das unter 150° Uebergehende abdestillirt. Der Rückstand enthält Benzoësäure-Aether. Durch Zersetzen mit alkoholischem Kali wurde daraus Benzoësäure dargestellt, die nach dem Reinigen durch Krystallisation aus Wasser und Destillation bei 120° schmolz und bei 244—246° (nicht corr.) siedete. Die Reaction war demnach nach der Gleichung

$$C_6H_5Br + CO\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\end{cases} + Na_2 = NaCl + NaBr + C_6H_5.CO_2(C_2H_5)$$

verlaufen. — Bei einem andern Versuch wurden 102 Grm. Monobromtoluol (Siedep. 178—185°) mit 60 Grm. Chlorkohlensäure-Aether und 4,5 Kilo Natriumamalgam in einem Salzbade am aufwärts gerichteten Kühler erhitzt. Nach Beendigung der Einwirkung wurde die Masse wieder mit Aether ausgezogen, von der ätherischen Lösung der unter 180° siedende Theil abdestillirt, der Rückstand mit alkoholischem Kali zersetzt und die mit Salzsäure ausgefällte und aus Wasser umkrystallisirte Säure destillirt. Die so erhaltene Säure (im Ganzen 10 Grm.) schmolz bei 153° und war Toluylsäure, verunreinigt mit einer kleinen Menge einer andern, vielleicht isomerischen Säure. Die letztere wurde durch wiederholtes Ausziehen mit einer Lösung der ganzen Säure ungenügenden Menge siedenden Wassers entfernt. Die letzten Krystallisationen waren reine, bei 176—177° schmelzende Toluylsäure.

Wendet man statt des Bromtoluols das isomerische Benzylbromid an, so ist die Reaction complicirter und liefert eine aromatische Säure, welche durch Vereinigung zweier Benzylgruppen entstanden und nach der Formel $C_{15}H_{14}O_2$ zusammengesetzt zu sein scheint. Der Verf. will darauf zurückkommen.

Bei allen diesen Versuchen wurde ebenso wie bei den Versuchen von Wilm und Wischin (diese Zeitschr. N. F. 4, 6) eine gewisse Menge von Kohlensäure-Aether gebildet. Ausserdem entstanden die von Otto und Dreher beschriebenen Quecksilberverbindungen Quecksilberphenyl und Quecksilbertolyl (diese Zeitschr. N. F. 4, 685), von denen die erste isolirt und in farblosen, an der Luft gelb werdenden, bei 120° schmelzenden Krystallen erhalten wurde. Es ist möglich, dass diese Körper Mittelglieder bei den oben beschriebenen Reactionen

sind, dass sie sich zuerst bilden und aus ihnen durch Einwirkung des Chlorkohlensäure-Aethers Quecksilberchlorid und die Aether der aromatischen Säuren entstehen.

Ueber Hämatoxylin und Hämatein.

Von Dr. C. Tabensky.

Wie Erdmann und Hesse fanden, reducirt Hämatoxylin Silberlösung und färbt sich im Sonnenlicht roth. Da Herr Prof. v. Babo hiernach vermuthete, das alkoholische Extract des Campecheholzes könne Anwendung in der Photographie finden, so unternahm ich einige Versuche in dieser Richtung.

Ich stellte mir Hämatoxylin nach Erdmann's Verfahren dar und reinigte es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist, zuletzt unter Zusatz von wenigen Tropfen Natrium-Bisulfit. Zwei Glasplatten wurden in gleicher Weise photographisch hergerichtet, dem Lichte ausgesetzt und dann die eine mit Pyrogallussäure, die andere mit Hämatoxylinlösung übergossen. Das Bild wurde in letzterem Falle ebenso rein und deutlich hervorgerufen, wie durch Pyrogallussäure. Es ist deshalb anzunehmen, dass sich Hämatoxylin mit Vortheil wird in der Photographie verwenden lassen. Folgendes Verhältniss hat sich mir bewährt: 0,5 Grm. Hämatoxylin, 80 Thl. destillirtes Wasser und 22 Thl. Essigsäure von 33°. Ein Zusatz von Glycerin hat sich vortheilhaft gezeigt.

Die Darstellung des *Hämateïns* nach dem von Erdmann angegebenen Verfahren ist äusserst zeitraubend. Ich habe dieselbe in folgender Weise mit Erfolg abgeändert. Durch einen Aspirator saugt man Luft zunächst durch eine zu $^1/_3$ mit wässerigem Ammoniak gefüllte Flasche und leitet dann die so mit Ammoniak beladene Luft in eine Flasche, welche in Wasser suspendirtes Hämatoxylin enthält. Die Glasröhre, welche die ammoniakhaltige Luft zuleitet, lässt man etwas über der Oberfläche des Wassers, in welchem das Hämatoxylin suspendirt ist, münden. Durch dieses Verfahren bleibt ein Ueberschuss des Ammoniaks ausgeschlossen, welches zur Bildung von amorphen, braunen Substanzen Veranlassung giebt. Nimmt man grössere Mengen Hämatoxylin in Arbeit, so kann man dasselbe mit ammoniakhaltigem Wasser übergiessen.

Bei obiger Behandlung lösen sich 10—12 Grm. Hämatoxylin in 2—3 Stunden *vollständig* auf (Hesse brauchte für gleiche Mengen 2—3 Tage) und man erhält eine prachtvoll violette Lösung, mit welcher Ammoniumbisulfit einen in der Siedhitze löslichen Niederschlag liefert.

Diese Versuche habe ich im Laboratorium des Prof. v. Babo ausgeführt.

St. Petersburg, den $\frac{6.\ \text{Juni}}{25.\ \text{Mai}}$ 1869.

Mittheilungen über Kohlenwasserstoffe.

Von J. Fritzsche.

(Akad. z. St. Petersburg. 8, 7 [1869].)

Photen nennt Verf. die schon im Jahre 1857 beschriebene Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}$, deren Schmelzpunct bei + 210—212⁰ (nicht wie früher angegeben wurde bei + 207⁰) ungefähr liegt.

Die violette Fluorescenz, welche das aus Chrysogen haltenden Lösungen durch Belichtung erhaltene grossblättrige *Photen* (Bull. 11, 391 od. diese Zeitschr. N. F. 2, 139) im gewöhnlichen zerstreuten Tageslichte ohne alle Anwendung von Apparaten so schön zeigt, ist noch kein Kriterium für seine Reinheit. Reines *Photen* muss nämlich nach vorsichtigem Schmelzen, wobei es auch bei möglichster Vermeidung aller Ueberhitzung nie ganz farblos erscheint, sondern stets eine schwachgelbliche Farbe besitzt, nach dem vollständigen Erkalten vollkommen farblos werden. Dies ist aber nicht immer der Fall, sondern auch schön fluorescirendes *Photen* behält oft nach dem Schmelzen und Erkalten eine mehr oder weniger gelbliche Farbe. Dies findet dann statt, wenn es eine mechanische Beimengung von *Paraphoten* enthält, welches bei der Belichtung behufs der Zerstörung der durch Chrysogen bedingten gelben Färbung der Lösungen gebildet worden war, und so gebildet, obgleich es vollkommen farblos erscheint, doch beim Schmelzen jederzeit ein gelbes *Photen* liefert. Aus einem solchen *Photen* hat Verf. reines *Photen* erhalten, wenn er es mit einem Gemisch von Steinkohlenöl mit starkem Alkohol übergoss, dieses Gemenge nur bis 30⁰ erhitzte und filtrirte. Dabei löst sich *Photen* reichlich, aber höchstens Spuren von dem ihm mechanisch anfsitzenden *Paraphoten*, und wenn man das beim Erkalten abgeschiedene *Photen* nicht lange in der Flüssigkeit verweilen lässt, sondern bald von derselben, am besten durch Abgiessen durch Nesseltuch trennt, so erhält man es von der gewünschten Reinheit. Eine der Bedingungen für das Auftreten der violetten Fluorescenz ist die vollkommene Abwesenheit jeder Spur von Chrysogen, denn auch noch so schwach dadurch gefärbtes *Photen* zeigt keine Spur jener Fluorescenz, während etwas stärker gefärbtes eine gelbgrüne Fluorescenz, ähnlich der des Uranglases, besitzt.

Wird reines Chrysogen in Steinkohlenöl gelöst, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, so erhält man eine kleine Menge eines farblosen, in sternförmig vereinigten flachen Nadeln krystallisirten Körpers; als Verf. aber diesen in einer Glasröhre in einem Schwefelsäurebade erhitzte, fand sich, dass er schon bei + 140⁰ C. zu einer orangegelben, beim Erkalten festwerdenden Masse schmolz. Durch Auflösen in einem Tropfen Steinkohlenöls konnte man in dieser Verbindung kein Chrysogen nachweisen, welches übrigens einen weit über 140⁰ liegenden Schmelzpunct besitzt; als man aber in das enge Glasrohr, welches den

bei + 140° geschmolzenen Körper enthielt, etwas ganz farbloses reines *Photen* brachte, und nun im Schwefelsäurebade bis gegen + 300° C. erhitzte, sublimirte von der geschmolzenen Masse aus ein gelber Körper, welcher vollkommen das Ansehen eines durch Chrysogen gefärbten *Photens* besass, während eine kohlige Masse im unteren Theile des Glasrohres zurückblieb. Als Verf. ferner in geschmolzenes *Photen* etwas von dem farblosen, durch Belichtung aus dem Chrysogen erhaltenen Körper eintrug, erhielt er ebenfalls eine gelbe, fluorescirende Masse, welche jener sublimirten ganz ähnlich war, und durch Auflösen gelblich gefärbte *Photen*krystalle gab. Solche Krystalle erhielt er auch beim Auflösen des bei + 140° geschmolzenen Körpers in einer *Photen*lösung beim Verdampfen auf einer Glasplatte. Als er die farblose, bei + 140° geschmolzene Masse im Schwefelsäurebade für sich höher erhitzte, nahm sie schon unter + 200° C. eine schwarzbraune Farbe an, gab aber auch jetzt beim blossen Behandeln mit Lösungsmitteln keinen Chrysogengehalt zu erkennen. Wurde aber dem bei + 200° C. schwarzbraun gewordenen Körper nun ebenfalls etwas reinstes *Photen* zugesetzt und im Schwefelsäurebade wie oben erhitzt, so bildete sich auch hier ein grüngelbes Sublimat. Endlich wurde nun der farblose Körper einerseits, und reines Chrysogen andererseits in dünnen Röhren im Schwefelsäurebade bis gegen + 300° C. erhitzt und dabei eine wesentliche Verschiedenheit beider Verbindungen beobachtet. Die farblose schmolz wie früher und ging vom orangefarbenen in eine schwarzbraune Masse über, von der sich nichts sublimirte, während sich in dem Rohre mit dem Chrysogen, welches noch keine vollständige Schmelzung erlitten hatte, ein schöner krystallinischer Anflug von orangefarbenem Chrysogen in dem aus der Schwefelsäure herausragenden Theile gebildet hatte. Demzufolge kann der durch das Licht aus dem Chrysogen entstandene farblose Körper nicht einfach als Parachrysogen betrachtet werden. Dies ergiebt sich auch aus dem Verhalten der Lösung, aus welcher sich die farblose Verbindung abgesetzt hatte, denn diese gab beim Verdunsten auf einer Glasplatte krystallinische Producte, deren eines mit *Oxybinitrophoten* eine in dunklen Prismen krystallisirende Verbindung gab, welche von der des Chrysogens sowohl, als von denen aller andern bekannten derartigen Verbindungen bestimmt verschieden war.

Oxybinitrophoten ist der Name, welcher der Zusammensetzung des bisher als Reactif bezeichneten Körpers entspricht und mit welchem Verf. ihn fortan bezeichnen wird.

Phosen nennt Verf. einen Kohlenwasserstoff, dessen Schmelzpunct ungefähr bei + 193° C. liegt, und welcher gleich dem *Photen* das merkwürdige Verhalten zeigt, durch die Einwirkung des Sonnenlichtes auf seine Lösungen in eine mit ganz anderen Eigenschaften begabte Verbindung verwandelt zu werden, in *Paraphosen* nämlich, welches durch blosses Erhitzen bis zum Schmelzen wieder in *Phosen* mit allen seinen früheren Eigenschaften zurückgebildet wird.

Das *Phosen* ist in den Mutterlaugen enthalten, welche bei der

Darstellung des *Photens* (Bull. 9, 392) erhalten wird, und welche beim fractionirten Abdestilliren des als Lösungsmittel angewendeten Steinkohlenöles Producte von sehr verschiedenen Schmelzpuncten zwischen + 210 und + 190° C. lieferten. Durch fortgesetztes Wiederauflösen und fractionirtes Abfiltriren der ausgeschiedenen Verbindung vor dem vollständigen Erkalten der Lösungen, gelingt es, Körper von + 193° C. Schmelzpunct zu erhalten, und diese bestehen vorzugsweise aus *Phosen*. Zur weiteren Reinigung löst man diese letzteren in 95 procentigem Alkohol auf und erhält dabei Flüssigkeiten, welche beim Erkalten blätterige Krystallisationen geben, deren Ausscheidung zwar auch, wie beim *Photen*, vom Boden aus begann, bald aber auch in der Mitte der Flüssigkeit stattfand, und sie dann gewöhnlich bald, während sie noch ziemlich warm war, ganz erfüllte. Diese erste Ausscheidung erwies sich bei der Betrachtung durch die Loupe gewöhnlich als gleichförmige, gewundene, höchst dünne Blättchen, bei weiterem Erkalten der Flüssigkeit aber, selbst in vollkommener Ruhe, wurden diese Blättchen mit anderen kleineren, gewöhnlich zu Gruppen vereinigten Blättchen besetzt, und Verf. erhielt fast immer Krystallisationen, welche unter dem Mikroskope ungleichförmig erschienen, und ganz das Ansehen eines Gemenges von wenigstens zwei zusammenkrystallisirten Substanzen hatten. Erwärmt man eine solche erkaltete Flüssigkeit mit der krystallinischen Ausscheidung ganz allmälig in einem Wasserbade, so lösen sich die zuerst ausgeschiedenen, höchst feinen Blättchen gewöhnlich zuerst wieder auf, und man kann dann eine sich in der Flüssigkeit zu Boden setzende, ein körniges Ansehen habende Krystallisation auf einem Filter sammeln. Die sich zuerst ausscheidenden Blättchen dagegen kann man getrennt erhalten, wenn man, so lange sie noch ein gleichförmiges Aussehen haben, die noch warme Flüssigkeit durch Nesseltuch seihet und das darauf zurückgebliebene auspresst, wobei es zu einem überaus kleinen Volumen zusammenschrumpft. Behandelt man die durch Erwärmen wieder klar gemachte Flüssigkeit wiederholt auf gleiche Weise, bis endlich beim Erkalten nichts mehr sich ausscheidet, und dann auch die Mutterlauge durch fractionirte Abdestillation und Ausscheidung, so erhält man vielerlei einander sehr ähnliche, aber doch verschiedene Producte. Durch unzählige solche Krystallisationen hatte Verf. auf diese Weise schon lange vor der Entdeckung des *Oxybinitrophotens* eine grosse Menge von Producten in meistens nur kleinen Mengen erhalten, welche er der Behandlung mit Pikrinsäure unter Mithilfe verschiedener Lösungsmittel unterwarf, in der Hoffnung, dadurch eine scharfe Trennung der verschiedenen, darin allerhand Anzeichen zufolge vermutheten Körper zu erreichen. Erst mit Hülfe des *Oxybinitrophotens* ist es aber gelungen, durch Darstellung verschieden gefärbter und krystallisirender Verbindungen desselben das Vorhandensein von fünf Körpern von hohem Schmelzpuncte, und eines sechsten, dessen Schmelzpunct unter dem Kochpuncte des Wassers liegt, in dem Rohmateriale mit Bestimmtheit nachzuweisen.

Um *Phosen* von den begleitenden Verbindungen, *Photen* ausgenommen, zu trennen, setzt man Lösungen der ungefähr bei + 193° C. schmelzenden, auf die oben angegebene Weise erhaltenen Verbindungen in Steinkohlenöl, Alkohol oder auch Aether, welche bei der gewöhnlichen Temperatur damit gesättigt sind, dem directen Sonnenlichte aus und wartet die Ausscheidung des unlöslichen Parakörpers ab, welche je nach der Intensität des Sonnenlichtes sich schneller oder langsamer einstellt und längere Zeit fortfährt, bis der grösste Theil des *Phosens* in den Parakörper übergeführt ist[1]). Durch Filtriren und Auswaschen trennt man den mehr oder weniger krystallinischen Niederschlag von aller Mutterlauge und erhitzt ihn nach dem Trocknen zum Schmelzen. Das *Paraphosen* bedarf, ganz eben so wie das *Paraphoten*, zum Schmelzen einer höheren Temperatur, als das *Phosen* selbst, und deshalb hört man beim Beginn des Schmelzens gewöhnlich ein Geräusch, welches dadurch entsteht, dass das gebildete *Phosen* durch die überhitzten Wände des Gefässes ins Kochen geräth und sich verflüchtigt. Der so gewonnene Kohlenwasserstoff zeigte den bereits oben angeführten Schmelzpunct von + 193° C. ungefähr, und besitzt in geschmolzenem Zustande eine ganz tiefblaue Fluorescenz. Auch die aus Steinkohlenöl oder Alkohol krystallisirten flachen Blätter fluoresciren violett.

Das *Phosen* ist in den angegebenen Lösungsmitteln viel leichter löslich als das *Photen*; dagegen ist seine Verbindung mit *Oxybinitrophoten* schwerer löslich, namentlich in Steinkohlenöl. Die *Phosen*verbindung besitzt eine dunklere Farbe als die *Photen*verbindung und während diese letztere bei durchfallendem Lichte eine rothviolette Farbe zeigt, erscheint die *Phosen*verbindung rothbraun. Die Verbindungen sind nach P. Groth isomorph. Das *Phosen* ist wahrscheinlich (wie das Photen) $C_{14}H_{10}$ zusammengesetzt. Gegen Salpetersäure verhält sich das *Phosen* dem *Photen* ganz ähnlich, und giebt damit eine dem *Oxybinitrophoten* entsprechende Verbindung. Sie bildet sich zwar auch bei Anwendung von Säure von der beim *Photen* angegebenen Concentration, allein die Bildung ging besser von statten, wenn man das Verhältniss der Säure zum Wasser statt 1 zu 5, hier 1 zu 10 nahm. Die Verbindungen, welche das *Oxybinitrophosen* mit Kohlenwasserstoffen eingeht, haben die grösste Aehnlichkeit mit denen des *Oxybinitrophoten*.

a. Photen und *Oxybinitrophoten* sind nach P. Groth monoklinoëdrisch. Die Verbindung besitzt ziemlich starke Doppelbrechung. Die Krystalle lassen fast nur rothes Licht durch; der Strich ist dunkelroth.
b. Phosen und *Binitrophoten*. Isomorph mit der *Photen*verbindung. Monoklinoëdrisch. Das von Limpricht dargestellte wie das von

1) Vollkommen scheint diese Ueberführung nicht stattzufinden und bei einem zu kleinen Phosengehalte der Flüssigkeit nicht mehr vor sich zu gehen, ausserdem aber bilden sich beim Zutritte der Luft zu den Lösungen Oxydationsprodukte, welche die anfangs farblosen Flüssigkeiten mehr oder weniger bräunen.

Graebe und Liebermann bereitete Anthracen bestand nach des Verf. Untersuchung aus *Photen* mit einer geringen Beimengung von *Phosen*.

Oxyphoten nennt Verf. einen Körper, welchen er als Nebenproduct bei der Darstellung des *Oxybinitrophotens* erhalten hat und welcher identisch ist mit dem von Anderson beschriebenen und analysirten *Oxanthracen*, aber auch identisch mit dem von Laurent schon 1835 unter dem Namen *Paranaphtalèse* beschriebenen und analysirten Körper.

Die Gewinnung des *Oxyphotens* ist schon theilweise bei der Darstellung des *Oxybinitrophotens* angeführt worden (diese Zeitschr. N. F. 5, 115); das dabei erhaltene Rohproduct enthält 50 Proc. und mehr davon, und man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Steinkohlenöl, worin es in der Wärme viel leichter löslich ist, als bei der gewöhnlichen Temperatur. Das ihm etwa noch beigemengte *Oxybinitrophoten* bleibt selbst bei nicht unbedeutender Menge noch in der Lösung, wenn das *Oxyphoten* schon auskrystallisirt ist, und setzt sich erst später ab. So dargestellt hat es eine hellbraune Farbe, kann aber durch Umkrystallisiren aus Salpetersäure farblos erhalten werden. Eine andere, sehr schnelle Darstellung des *Oxyphotens* ist die folgende. Man bereitet sich heisse Lösungen von *Photen* einerseits und von Chromsäure andererseits in krystallisirender Essigsäure, und setzt von letzterer Lösung so lange zu ersterer hinzu, als noch eine Reduction der Chromsäure stattfindet; hierbei entsteht fast augenblicklich ein Niederschlag von nadelförmigem *Oxyphoten*, welchen man auf einem Filter sammelt, mit Wasser auswäscht und das getrocknete Product aus Steinkohlenöl umkrystallisirt, wodurch man es in farblosen Nadeln erhält. Endlich bildet sich das *Oxyphoten* auch durch allmälige freiwillige Oxydation beim langen Stehen der Lösungen von *Photen* bei Zutritt der Luft in Gefässen mit engen Oeffnungen, wobei es sich gewöhnlich in spiessigen Krystallen von gelbbrauner Farbe auf dem Boden der Gefässe absetzt. Löst man einen Theil *Oxyphoten* in 100 Th. englischer Schwefelsäure auf, so erhält man je nach der Reinheit des *Oxyphotens* eine gelbbraune, mehr oder weniger dunkel gefärbte Lösung. Setzt man zu dieser Lösung allmälig 10 Th. Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. hinzu, so findet eine bedeutende Erwärmung der Flüssigkeit statt, und bald sieht man die Farbe derselben heller werden, bis sie in ein helles gelb übergegangen ist, worauf allmälig die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt und ein hellgelber Körper in mikroskopischen Krystallen sich ausscheidet. Man lässt nun erkalten und bringt dann die Flüssigkeit mit dem in ihr schwimmenden Niederschlage auf einen Trichter, in welchem auf einer Schicht von grobem Sande eine Lage Asbest ausgebreitet ist, welche den Niederschlag zurückhält und nur das klare Säuregemisch durchlässt. Verdünnt man nun diese saure Flüssigkeit mit Wasser, so entsteht dadurch ein gelblicher Niederschlag, welcher nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen eine röthlich-gelbe zusammengebackene Masse bildet. Diese mehr als 30 Procent vom angewendeten *Oxyphoten* betragende Masse

löst sich grösstentheils in Steinkohlenöl und diese Lösnng enthält einen Körper, welcher gleich dem *Oxybinitrophoten* die Eigenschaft besitzt, mit Kohlenwasserstoffen verschieden gefärbte krystallinische Verbindungen zu geben. Der auf dem Asbestfilter zurückgebliebene Körper hat eine schwefelgelbe Farbe und zeichnet sich durch seine ausserordentliche Schwerlöslichkeit aus. Er betrug ebenso viel oder selbst etwas mehr als das angewendete *Oxyphoten* uud gab nach dem vollkommenen Auswaschen mit Wasser und Trocknen beim Kochen mit Steinkohlenöl rothgelbe Lösnngen, aus welchen sich beim Erkalten und Stehen geringe Mengen kleiner, gut ausgebildeter, an den Wänden der Gefässe festsitzender Krystalle ausschieden. Durch Behandeln mit Zink und Essigsäure giebt dieser Körper dunkelrothe Lösnngen, nnd es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, dass er ein Nitrokörper ist.

Oxyphoten giebt beim Behandeln mit Zinkstaub in der Hitze neben unverändertem *Oxyphoten* erhebliche Mengen von *Photen.*

Das Verhalten der Salpetersäure gegen eine Lösung des *Oxyphotens* in Schwefelsäure hat den Verf. veranlasst, einen andern Körper ebenso zu behandeln, welchen er aus dem bei + 235° C. ungefähr schmelzenden Körper durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure ganz in der bei der Darstellung des *Oxybinitrophotens* befolgten Weise erhalten hatte. Dieser auch in Steinkohlenöl nur sehr wenig lösliche Körper, welcher mit Kohlenwasserstoffen keinerlei Verbindungen einzugehen scheint, löste sich leicht mit dunkler Farbe in englischer Schwefelsäure, ohne auch beim Erwärmen schweflige Säure zu entwickeln; in dieser Lösung aber brachte Salpetersäure eine sogleich durch Veränderung der Farbe bemerkbare Wirkung hervor, ohne dass jedoch irgend eine Ausscheidung stattfand. Durch Eingiessen der erkalteten Flüssigkeit in Wasser entstand ein flockiger Niederschlag von dunkler Farbe, und dieser gab nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen eine dunkel gefärbte, amorphe Masse, welche sich grösstentheils in Steinkohlenöl löste und einen in Krystallen zu erhaltenden Körper enthielt, der mit vielen Kohlenwasserstoffeu, sogar mit dem gegen *Oxybinitrophoten* indifferenten Naphtalin, gelbgefärbte, meist nadelförmige Verbindungen giebt.

1 Th. *Dioxyretisten* (Wahlforss, diese Zeitschr. N. F. 5, 74) wurde in 100 Th. englischer Schwefelsäure gelöst, und der dunkelgelb-grünen Lösung 10 Th. Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. zugesetzt; dabei ging die Farbe der Flüssigkeit unter bedeutender Erwärmnng sofort in eine dnnkelgelbe über, setzte aber auch beim Erkalten nichts Festes ab, und gab beimEingiessen in Wasser einen flockigen, bräunlich gefärbten Niederschlag, welcher nach dem Trocknen gegen 20 Proc. mehr betrug, als das angewendete *Dioxyretisten.* Der so erhaltene Körper wurde in Steinkohlenöl gelöst, und diese Lösung mit Kohlenwasserstoffen zusammengebracht. *Photen* nnd *Phosen* gaben damit bis jetzt keine krystallinischen Verbindungen, dagegen giebt die bei + 235° C. schmelzende Verbindung sehr leicht eine characteristische, in dunklen, fast schwarz erscheinenden nadelförmigen Prismen krystal-

lisirende Verbindung, und auch noch zwei andere Körper aus dem Steinkohlentheere geben krystallinische Verbindungen, welche aber ausserordentlich leicht löslich sind. Den in diesen Verbindungen enthaltenen Nitrokörper hat Verf. bis jetzt noch nicht abscheiden können.

Bei dem Umkrystallisiren von *Paraphosen* aus Steinkohlenöl sowohl als auch bei der Bildung dieses Körpers durch Insolation von Auflösungen *phosen*haltiger Kohlenwasserstoffe in Steinkohlenöl hatten sich kleine, rhombische Tafeln bildende Krystalle abgeschieden, welche beim Uebergiessen mit Aether oder Alkohol sehr bald ihre Durchsichtigkeit verloren. Schon mit blossen Augen war dies durch das porzellanartige Ansehen zu erkennen, welches die Krystalle alsbald annahmen, noch deutlicher aber trat es unter dem Mikroskope hervor. Durch Erhitzen der Krystalle in einer Probierröhre ergab sich sofort, dass sie einen ölartigen Kohlenwasserstoff enthielten, und diesen suchte Verf. quantitativ zu bestimmen. Dazu leitete er über das in einem horizontalen Rohre bis + 150° C. erhitzte Krystallpulver einen Luftstrom, und liess die entweichenden Oeldämpfe in einer stark abgekühlten Vorlage sich verdichten, wodurch gegen 22 Proc. eines Oeles erhalten wurden, welches bei einer nur wenige Grade unter 0° liegenden Temperatur vollständig erstarrte, bei + 133° C. ungefähr kochte und sich durch einen angenehmen, an Anis erinnernden Geruch auszeichnete. Nimmt man, auf den Kochpunct gestützt, an, das Oel habe die Zusammensetzung des *Xylols*, so stimmen die erhaltenen Zahlen sehr nahe zu einer Formel, welche 2 Mol. *Phosen* auf 1 Mol. *Xylol* enthält, und welche nahe an 23 Proc. *Xylol* verlangt.

Bei den bisherigen Versuchen über die Darstellung dieser Verbindung, welche nur in kleinem Massstabe angestellt worden waren, fand Verf., dass sie sich nicht mit jedem Steinkohlenöl bildet, und dass man nicht aus allen Mengen der Verbindung ein so leicht erstarrendes Oel erhält. Wenn man sich aber des mit Hilfe von Pikrinsäure aus dem Steinkohlenöle abgeschiedenen leichten Oeles (diese Zeitschr. N. F. 5, 114) bediente, erhielt man stets Verbindungen, welche leicht erstarrendes Oel enthielten, und durch jenes, selbst bei —20° C. nicht erstarrende Oel gelang es, eine Verbindung des erstarrenden Oeles mit *Paraphoten* zu erhalten.

Ueber das Dichloraldehyd.[1])

Von E. Paterno.

(Giorn. di Scienze Natur. ed Econ. 5, 1869.)

1. *Einwirkung von Phosphorchlorid.* Der Verf. hat in ähnlicher Weise wie das Chloral (diese Zeitschr. N. F. 5, 245) auch das Dichloraldehyd mit Phosphorchlorid behandelt, in der Hoffnung auf

1) Ueber Darstellung desselben s. diese Zeitschr. N. F. 4, 667. F.

diese Weise das Chlorid $CHCl_2-CHCl_2$ zu erhalten. Der Versuch hat indess ergeben, dass die Reaction nicht in der erwarteten Weise verläuft. Das obige Product der Einwirkung wurde zur Zersetzung von überschüssigem Phosphorchlorid und Oxychlorid mit Wasser behandelt, darauf mit Wasserdämpfen destillirt, mit Chlorcalcium entwässert und für sich rectificirt. Es begann bei 160° zu sieden, das Thermometer stieg allmälig auf 220°, zwischen 220 und 235° ging fast Nichts, zwischen 235 und 249° wenige Tropfen und der ganze Rest zwischen 249 und 255° über. Durch erneuerte Destillation der letzten Portion wurde ein bei 250° siedendes Product erhalten, dessen Analyse die Formel $C_4H_4Cl_6O = C_2H_2Cl_2O + C_2H_2Cl_4$ ergab. Die Constitution dieser Verbindung ist augenscheinlich der des Aethylidenoxychlorürs ähnlich und durch eine der beiden Formeln $CHCl_2-CH_2-O-CCl_2-CHCl_2$ oder $CHCl_2-CHCl-O-CHCl-CHCl_2$ auszudrücken. Der Körper $C_4H_4Cl_6O$ ist ein etwas gefärbtes Oel, schwerer als Wasser, löslich in Alkohol und Aether, von irritirendem Geruch, er siedet bei 250° unter Abgabe saurer Dämpfe. Beim Mischen desselben mit alkoholischem Kali findet heftige Reaction unter Wärmeentwicklung und Bildung von Chlorkalium statt und bei nachberigem Zusatz von Wasser scheidet sich ein schweres, aromatisch riechendes Oel ab, welches bei 196° siedet und die Zusammensetzung $C_4H_2Cl_4O$ hat. Wird diese Verbindung mit Brom zusammengebracht, so verbindet sie sich damit unter Wärmeentwicklung zu einem Körper von der Zusammensetzung $C_4H_2Cl_4Br_4O$, welcher durch successives Auflösen in Aether und Abpressen zwischen Fliesspapier in guten Krystallen erhalten werden kann, die bei 60° schmelzen und bei etwas höherer Temperatur sich unter Freiwerden von Brom zersetzen. Der Körper $C_4H_2Cl_4O$ steht offenbar in naher Beziehung zu Malaguti's Chloroxäthose C_4Cl_6O und da diese Verbindung mit Chlor sich direct zu Perchloräther verbindet, glaubt der Verf., dass der Körper $C_4H_4Cl_6O$ als *sechsfach gechlorter Aether* und der Körper $C_4H_2Cl_4Br_4O$ als *Tetrachlortetrabromäther* zu betrachten sei. Der Verf. ist ferner der Meinung, dass die Verbindung, welche Würtz und Frapolli durch Einwirkung von Phosphorbromid auf Aldehyd erhielten, nicht, wie diese Chemiker annehmen, Aethylidenbromid, sondern ein dem Aethylidenoxychlorid entsprechendes Aethylidenoxybromid sei. Die von Würtz und Frapolli ausgeführte Analyse und die leichte Zersetzbarkeit dieser Verbindung durch Wasser sprechen für diese Annahme.

2. *Oxydation des Dichloraldehyds.* Das Dichloraldehyd oxydirt sich schwierig. Es verändert sich nicht merklich, wenn man es dampfförmig mit Luft oder reinem Sauerstoff durch eine mit Platinschwamm gefüllte Röhre leitet. Mischt man es aber mit dem gleichen Volumen rauchender Salpetersäure und erwärmt gelinde, so findet eine energische Reaction unter reichlicher Entwickelung von rothen Dämpfen statt. Lässt man diese vorübergehen, verdunstet die überschüssige Salpetersäure, destillirt den Rückstand und fängt das zwischen 190 - 200° Uebergehende auf, so erhält man durch Rectification dieser

Portion reine, bei 194,5—195° siedende Dichloressigsäure, welche beim Behandeln mit überschüssigem 90proc. Alkohol und conc. Schwefelsäure reinen, bei 155° siedenden Dichloressigäther lieferte.

Ueber isomere Naphtole und deren Derivate. Von L. Schaeffer. — Der Verf. stellte die Naphtalinsulfosäuren nochmals nach der von Merz (diese Zeitschr. N. F. 4, 399) angegebenen Methode dar, sättigte mit reinem kohlensauren Blei und trennte die erhaltenen Salze durch Alkohol. Jedes der Salze ward mit einem Ueberschuss von Aetzkali geschmolzen und aus dem Schmelzproducte, wie es Eller (diese Zeitschr. N. F. 4, 723) angegeben hat, die Naphtole abgeschieden. Das Naphtol, welches aus dem α naphtalinsulfosauren Blei erhalten war, destillirte mit Wasserdämpfen leicht über, das aus dem β naphtalinsulfosauren Blei dargestellte ging hingegen mit den Wasserdämpfen nur sehr unvollständig über, der grösste Theil fand sich noch im Rückstande. Zu seiner Reinigung ward es wiederholt in heissem Wasser gelöst, woraus es nach dem Erkalten sich in krystallinischen stark glänzenden Blättchen abscheidet. — *α Naphtol.* Das α Naphtol bildet kleine weisse stark seidenglänzende Nadeln, zuweilen auch Blättchen, die sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol lösen, schwer in heissem und fast unlöslich in kaltem Wasser sind. Es besitzt einen schwach phenolartigen Geruch. Sein Staub erregt Niesen. Mit Wasserdämpfen ist es leicht destillirbar. Sein Schmelzpunct wurde bei 94° gefunden. Taucht man einen Fichtenspahn in eine wässerige Lösung, übergiesst ihn mit Salzsäure und setzt ihn dann dem directen Sonnenlichte aus, so färbt er sich bald eigenthümlich grün, nach längerer Zeit geht die Farbe in Rothbraun über. Dieselbe Farbenveränderung erfolgt auch im zerstreuten Tageslichte, nur findet sie langsamer statt. Versetzt man eine wässerige Lösung mit Chlorkalklösung, so tritt sofort eine intensiv violette Färbung ein, die beim Erwärmen unter Abscheidung brauner Flocken in Rothbraun übergeht. — *β Naphtol.* Das β Naphtol bildet kleine, stark glänzende, fast geruchlose Krystallblättchen, die sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol lösen. In heissem Wasser ist es schwer löslich und scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten krystallinisch aus. Sein Schmelzpunct liegt bei 122°. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn in eine wässerige Lösung getaucht, färbt sich im directen Sonnenlichte blaugrün, nach längerer Einwirkung geht die Farbe in Rothbraun über. Die Reaction ist der des α Naphtols sehr ähnlich, sie erfolgt aber weit schneller als bei jenem. Eine wässerige Lösung färbt sich bei Zusatz von Chlorkalklösung schwach gelblich und scheidet beim Erwärmen gelbe Flocken ab. Es entstehen aus den beiden isomeren Sulfosäuren unzweifelhaft zwei in ihren Eigenschaften verschiedene Naphtole.

Lässt man Naphtol mit der äquivalenten Menge Kalihydrat und einem Ueberschuss von Jodäthyl in alkoholischer Lösung am aufsteigenden Kühler digeriren, so bemerkt man bald Abscheidung von Jodkalium; nach Beendigung der Reaction wurde das abgeschiedene Jodkalium entfernt, der Alkohol verjagt und die zurückbleibende ölartige Flüssigkeit mit Wasserdämpfen überdestillirt.

α Naphtoläthyläther $C_{10}H_7.OC_2H_5$. Dieser Aether bildet eine gelbliche ölartige in Wasser untersinkende eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei 272° (corr. 280,7°) siedet und bei —5° noch nicht fest wird. — *β Naphtoläthyläther* $C_{10}H_7.OC_2H_5$. Dieser Aether ist bei gewöhnlicher Temperatur eine fast farblose krystallinische Masse von sehr angenehmem, an Ananas erinnerndem Geruch. Er schmilzt bei 33°. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist er leicht löslich, unlöslich in Wasser.

Mit Kalium, Natrium, sowie mit Kali-, Natron- und Barythydrat ver-

bindet sich das Naphtol, ähnlich wie das Phenol, doch sind diese Verbindungen wenig beständig. Eine wässerige Lösung scheidet sowohl beim Eindampfen auf dem Wasserbade, als auch beim Einleiten von Kohlensäure Naphtol aus.

Erwärmt man äquivalente Mengen Naphtol und Phosphorchlorid gelinde auf dem Wasserbade, so tritt alsbald unter starkem Aufschäumen heftige Salzsäureentwicklung ein. Wird nach beendeter Reaction die Masse in Wasser eingetragen, und zuletzt mit verdünnter Kalilauge gewaschen, so wird eine braune Masse erhalten, aus der Alkohol eine grössere Menge eines krystallinischen Körpers und eine geringe Menge einer ölartigen Flüssigkeit auszieht. Der erstere Körper ward durch Behandeln mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die so erhaltenen Krystalle waren aber nicht, wie erwartet wurde, Naphtalinchlorür, sondern, wie die Analysen ergaben, neutraler Phosphorsäurenaphtoläther: $PO.(OC_{10}H_7)_3$. Der α und β Phosphorsäureäther sind einander im äusseren Ansehen sowohl, als auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnlich. Sie bilden kleine weisse compacte krystallinische Massen. Der α Aether schmilzt bei 145°, der β Aether hingegen schon bei 108°.

Die geringe Menge der ölartigen Verbindung enthielt Chlor und ist wahrscheinlich das Naphtalinchlorür, sie ist indessen bis jetzt noch nicht genauer untersucht worden.

Beim Behandeln des Naphtols mit Natrium im Kohlensäurestrome entsteht, wie Eller gezeigt hat, eine der Salicylsäure entsprechende Oxysäure, die Carbonaphtolsäure. Verf. hat diese Reaction auf das α und β Naphtol angewandt. Bei Anwendung von α Naphtol erhielt man eine Säure, die in ihren Eigenschaften ganz der Eller'schen Carbonaphtolsäure entspricht, ihr Schmelzpunct wurde bei 185—186° gefunden (Eller 186—188°) und die unzweifelhaft mit dieser identisch ist. Bei Anwendung von β Naphtol geht die Bildung dieser Oxysäure nur äusserst schwierig von statten. Die entstandene Säure zeigt gegen Blei-, Silber- und Kupferlösungen ein ähnliches Verhalten, wie die α Säure, die Färbung in Eisenchloridlösung ist indessen eine wesentlich andere. Während die α Carbonaphtolsäure eine rein blaue Färbung hervorbringt, erzeugt die β Carbonaphtolsäure eine tief schwarzviolette, tintenartige.

Beim Behandeln der Naphtole mit dem doppelten Gewicht englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Lösung des Naphtols bilden sich die Naphtolsulfosäuren. Nach Lösung des Naphtols in der Schwefelsäure wurde die Flüssigkeit in Wasser eingetragen, mit kohlensaurem Blei neutralisirt und die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte Lösung zur Krystallisation eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden zwischen Fliesspapier gepresst, und durch wiederholtes Umkrystallisiren und Abpressen rein erhalten. — *α Naphtolsulfosaures Blei* $(C_{10}H_6.OH.SO_3)_2Pb + 4H_2O$. Es bildet kleine weisse warzenförmige Krystallmassen, die in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger löslich sind. Das Wasser entweicht bei 100°.

α Naphtolsulfosaures Calcium $(C_{10}H_6.OH.SO_3)_2Ca + 3H_2O$. Zu seiner Darstellung wurde das Bleisalz in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff das Blei abgeschieden und die filtrirte und vom Schwefelwasserstoff befreite Lösung mit kohlensaurem Calcium gesättigt. Das Wasser entweicht über Schwefelsäure. Es bildet kleine weisse starkglänzende leichte Krystallblätter, die sich bei 100° unter Bräunung allmälig zersetzen.

β Naphtolsulfosaures Blei $(C_{10}H_6.OH.SO_3)_2Pb + 6H_2O$. Dieses Salz bildet kleine farblose starkglänzende krystallinische Blättchen, die in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich sind. Es verliert sein Krystallwasser leicht und vollständig im Vacuum über Schwefelsäure.

β Naphtolsulfosaures Calcium $(C_{10}H_6.OH.SO_3)_2Ca + 5H_2O$ wird wie das entsprechende α Salz erhalten. Eine Verschiedenheit der naphtolsulfosauren Salze besteht ferner darin, dass sich Lösungen der β Salze auf Zusatz von Säuren, vorzüglich Salpetersäure schön rosaroth färben, während die Lösungen der α Salze farblos bleiben.

Behandelt man die Naphtole am aufsteigenden Kühler mit Acetylchlorid, so tritt alsbald eine sehr lebhafte Salzsäureentwicklung ein. Nachdem die erste Einwirkung vorüber war, wurde das Gemisch noch einige Zeit — bis alles Naphtol gelöst war — auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, dann das überschüssige Acetylchlorid abdestillirt und der Rückstand mit Alkohol übergossen. — *α Naphtolacetyläther.* Die alkoholische Lösung ward bei sehr gelinder Wärme auf dem Wasserbade eingedampft, mit Wasser gewaschen und über Aetzkali im Vacuum getrocknet. So erhalten bildet dieser Aether eine gelblich gefärbte, mit der Zeit dunkler werdende, klare, fast geruchlose, ölige Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist, aber sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löst. Beim Destilliren mit Wasserdämpfen und selbst schon beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung auf einem heissen Wasserbade wird er unter Bildung von Naphtol und Essigsäure zersetzt. Die Analyse ergab die Formel $C_{10}H_7.O(C_2H_3O)$.

β Naphtolacetyläther. Die bei sehr gelinder Wärme eingedampfte alkoholische Lösung schied den Aether krystallinisch aus. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und über Aetzkali im Recipienten der Luftpumpe getrocknet, bildet dieser Aether weiche, kleine glänzende Krystallnadeln, die einen schwachen, aber angenehmen anisartigen Geruch besitzen, in Alkohol, Aether und Chloroform sich leicht lösen und in Wasser unlöslich sind. Der Schmelzpunct wurde bei 60° beobachtet. Beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung auf einem heissen Wasserbade oder beim Kochen des Aethers mit Wasser wird er wie der *α* Aether zersetzt.

(Deut chem. G. Berlin 1869, 90 u. 131.)

Ueber die Mellithsäure. Von A. Baeyer. — Vor längerer Zeit hat Verf. angekündigt, dass die Mellithsäure eine sechsbasische Säure ist, und dass sie durch Abspaltung von Kohlensäure in Säuren von geringerer Basicität, zuletzt in Benzoësäure übergeführt werden kann. Im Besitze einer grösseren Menge von Mellithsäure hat Verf. die auf diese Weise erhaltenen Säuren jetzt ausführlicher untersuchen können, und hat gefunden, dass man ausser den bekannten sieben Säuren noch drei neue darunter findet, so dass von den nach der Kekulé'schen Theorie möglichen 12 Säuren nur noch zwei fehlen. 1. *Sechsbasische:* Mellithsäure. 2. *Fünfbasische:* unbekannt. 3. *Vierbasische:* Pyromellithsäure, Isopyromellithsäure. Erstere durch Erhitzen der Mellithsäure von Erdmann dargestellt, letztere durch Erhitzen der Hydromellithsäure mit Schwefelsäure. 4. *Dreibasische:* Trimesin-Trimellith-Hemimellithsäure. Trimesinsäure ist ein Nebenproduct bei der Bereitung der Isopyromellithsäure, Trimellithsäure wird beim Erhitzen der Hydropyro- und Hemimellithsäure beim Erhitzen der Hydroisopyromellithsäure mit Schwefelsäure erhalten. Die beiden letzteren sind in Wasser ziemlich leicht löslich, geben ein schwer lösliches Barytsalz, und unterscheiden sich wesentlich durch ihr Verhalten beim Erhitzen. Die Trimellithsäure destillirt unverändert als ölige Flüssigkeit, die langsam von einzelnen Punkten ausgehend wavellitähnlich erstarrt. Die Hemimellithsäure zersetzt sich dagegen beim Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Benzoësäure und Phtalsäureanhydrid. 5. *Zweibasische:* Phtal-Isophtal-Terephtalsäure. Die Phtalsäure entsteht beim Behandeln der Hydroisopyro-, aber nicht der Hydropyromellithsäure mit Schwefelsäure, die Isophtalsäure bildet sich dagegen in beträchtlicher Menge aus beiden. Terephtalsäure scheint sich nur spurenweise zu bilden 6. *Einbasische:* Benzoësäure.

Der Umstand, dass die Hemimellithsäure nicht ohne Zersetzung flüchtig ist, bietet ein Mittel dar, um die Constitution sämmtlicher Säuren zu bestimmen. Wir wollen der Kürze wegen die Wasserstoffe im Benzol 1 2 3 4 5 6 bezeichnen, und unter Säure (1 2 3) z. B. eine Säure verstehen, in denen die entsprechenden Wasserstoffe durch Carboxyl vertreten sind.

Von sämmtlichen bekannten Säuren zeigt nur die Mellithsäure dieselbe Eigenschaft, sich beim Erhitzen unter Verlust von 2 Kohlensäuren zu zer-

setzen. Da nun von den drei dreibasischen Säuren nur eine sich ebenso verhält, so muss sie eine grössere Aehnlichkeit in der Constitution mit ihr haben, wie die beiden andern. Die Trimesinsäure ist die Säure (1 3 5), es bleiben also nur (1 2 3) und (1 2 4) zur Auswahl übrig. (1 2 3) hat wie es scheint eine grössere Aehnlichkeit mit (1 2 3 4 5 6) als (1 2 4), in dem einen Fall sind drei benachbarte, in dem andern zweimal drei benachbarte Wasserstoffe vertreten, und beide zerfallen, indem ein Drilling von benachbarten Carboxylen immer eine Kohlensäure verliert:

Mellitsäure — Pyromellithanhydrid

$$C_6(CO_2H)_6 = C_6H_2\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}> O\right)_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

Hemimellithsäure — Phtalanhydrid

$$C_6H_3(CO_2H)_3 = C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}> O + CO_2 + H_2O.$$

Untersucht man in wie viel Fällen sonst noch drei benachbarte Carboxyle vorkommen können, so ergiebt sich, dass dies nur bei der fünfbasischen und einer vierbasischen möglich ist, also gerade bei den beiden Säuren, die noch nicht erhalten worden sind. Da nun die Darstellung der Säuren immer bei höherer Temperatur stattfindet, so ist es leicht erklärlich, dass man diese Säuren, welche die in der Hitze unbeständige Gruppe (1 2 3) enthalten, nicht hat auffinden können. Zersetzt sich ja auch von der dreibasischen (1 2 3) Säure bei der Bereitung immer der grösste Theil in Phtalsäure, so das die Ausbeute unbedeutend ist.

	Orthoreihe.	Metareihe.	Parareihe.
$C_6(CO_2H)_6$	1 2 3 4 5 6 Benzolhexacarbonsäure Mellithsäure		
$C_6H(CO_2H)_5$	1 2 3 4 5 Benzolpentacarbonsäure unbekannt		
$C_6H_2(CO_2H)_4$	1 2 3 4 Benzolorthotetracarbonsäure Isopyromellithsäure	1 2 3 5 Benzolmetatetracarbonsäure unbekannt	1 2 4 5 Benzolparatetracarbonsäure Pyromellithsäure
$C_6H_3(CO_2H)_3$	1 2 3 Benzolorthotricarbonsäure Hemimellithsäure	1 2 4 Benzolmetatricarbonsäure Trimellithsäure	1 3 5 Benzolparatricarbonsäure Trimesinsäure
$C_6H_4(CO_2H)_2$	1 2 Benzolorthodicarbonsäure Phtalsäure	1 3 Benzolmetadicarbonsäure Isophtalsäure	1 4 Benzolparadicarbonsäure Terephtalsäure
$C_6H_5CO_2H$	1 Benzolcarbonsäure Benzoesäure		

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 94.)

Ueber die Reduction organischer Säuren. Von A. Baeyer. — Baldriansäurechlorid wirkt in der Kälte nicht auf trockne Oxalsäure und auch nicht auf Natriumamalgam ein, trägt man aber breiartiges 2procentiges Natriumamalgam in ein Gemenge des Chlorids mit Oxalsäure ein, so tritt eine Reaction ein, die mit gelinder Erwärmung verbunden ist. Man

fügt allmällig neues Amalgam unter tüchtigem Umrühren hinzu bis die Masse sich in ein beinahe trocknes Pulver verwandelt hat und nicht mehr nach dem Chloride riecht. Die Erwärmung muss dabei sorgfältig vermieden werden. Nach Wasserzusatz und Neutralisation mit kohlensaurem Natron geht ein Oel über, das Baldrianaldehyd, Amylalkohol, baldriansauren Amyläther und ein eigenthümlich riechendes höher siedendes Oel enthält. Die Producte sind also wesentlich dieselben wie bei der Oxydation des Fuselöls. Diese Methode lässt sich voraussichtlich auch auf die homologen Säuren anwenden. Bei der Bernsteinsäure ist sie dagegen nicht anwendbar, weil die Masse sich zu sehr erhitzt. Nimmt man in diesem Falle ein Gemenge von Succinylchlorid und Bernsteinsäure, so verläuft die Reaction ohne zu grosse Erwärmung.

Eisessig löst das Phtalsäurechlorid wie alle Chloride, die Verf. untersucht hat. In der Kälte tritt keine Einwirkung ein, erwärmt man aber, so bildet sich unter reichlicher Salzsäureentwicklung ein schön krystallisirender Körper, der durch Wasser zersetzt wird und nichts anderes sein kann, als das gemischte Anhydrid der Phtal- und der Essigsäure, entstanden nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4(COCl)_2 + 2C_2H_3O(OH) = C_6H_4(CO.O.C_2H_3O)_2 + 2HCl.$$

Natriumamalgam wirkt unter beträchtlicher Erwärmung auf Eisessig ein und verdickt sehr bald die Masse durch Ausscheidung von essigsaurem Natron, Aluminium, Zink und Eisen wirken in der Kälte gar nicht, Magnesium löst sich dagegen leicht, und, wenn man von aussen für Abkühlung sorgt, ohne Erwärmung auf, und das gebildete essigsaure Magnesium bleibt zum grössten Theil in der Essigsäure gelöst. Nach diesen Beobachtungen wurde Phtalsäurechlorid in der etwa 20 fachen Menge Eisessig gelöst, und allmälig die Hälfte des Gewichts Magnesium eingetragen, indem immer Sorge getragen wurde, dass ein Theil der Essigsäure krystallisirt blieb. Nach Neutralisation und Schütteln mit Aether wurde eine beträchtliche Menge eines wenig gefärbten Oeles erhalten, das nach einiger Zeit grossentheils krystallinisch erstarrte. Es enthielt eine geringe Menge eines mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oeles, das nach Weichselholz roch, und annähernd die Zusammensetzung eines Anhydrids des Phtalalkohols $C_6H_4{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}O$ zeigte. Das Hauptproduct war der Aldehyd der Phtalsäure mit den Eigenschaften und der Zusammensetzung, die Kolbe und Wischin angeben. Er ist mit Wasserdämpfen bei 180° leicht flüchtig, und zeigt eine merkwürdige Beständigkeit, die vielleicht daher rührt, dass der Sauerstoff wie bei den Polymeren der einfachen Aldehyde sich so umlagert hat, dass ein jedes Sauerstoffatom zugleich an zwei Kohlenstoffatomen befestigt ist:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CHO\\CHO\end{matrix}\right. \qquad C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\rangle\!\!\rangle\ OO.$$

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 98.)

Beiträge zur Geschichte des Pyrrols. Von N. Lubavin. — Wenn man etwa 2 Molecüle Silberoxyd auf 1 Molecül Pyrrol zuerst in der Kälte und nachher im Wasserbade einwirken lässt und dann filtrirt, so bekommt man eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die stark nach Pyrrol riecht, und bei der Destillation viel unverändertes Pyrrol mit Wasserdämpfen übergehen lässt. Die Flüssigkeit, die nach dem Verjagen des überschüssigen Pyrrols zurückbleibt, giebt mit ammoniakalischem essigsauren Blei einen weissen körnigen Niederschlag. Neutrales essigsaures Blei bewirkt keine Fällung. Wenn der Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und die abfiltrirte Lösung eingedampft wird, so bekommt man einen krystallinischen gelblich gefärbten Rückstand, der sauer reagirt und sich in Wasser löst (Goldschmidt, diese Zeitschr. N. F. 3, 280). Die Menge von diesem Product war aber sehr klein. Wahrscheinlich geht die Oxydation des Pyr-

rols beim Behandeln mit Silberoxyd gleich weiter. Man kann sich nämlich überzeugen, dass der entstandene krystallinische Körper Silberoxyd fast ebenso leicht reducirt, wie Pyrrol selbst. Natrium reagirt in der Kälte auf Pyrrol gar nicht, und beim Erhitzen tritt auch hier eine schwache Gasentwicklung ein. Kalium reagirt dagegen sehr stark darauf und löst sich unter starker Gasentwicklung und Erwärmen zu einer dicken fast farblosen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Diese Verbindung ist vermuthlich Pyrrolkalium von der Zusammensetzung C_4H_4KN, da sie mit Wasser unverändertes Pyrrol giebt und mit Jodäthyl ein entsprechendes Aethylpyrrol.

Man bringt zur Darstellung dieser Verbindung in eine Retorte mit aufsteigendem Kühler ein Gemisch von Pyrrol mit der 5—7 fachen Menge Jodäthyl, trägt dann ein Atomgewicht Kalium auf ein Molecül Pyrrol in kleinen Stücken ein und leitet die Reaction durch gelindes Erwärmen ein. Das Kalium schmilzt, löst sich rasch unter starker Gasentwicklung auf; viel Jodkalium scheidet sich ab und die Mischung erhitzt sich von selbst, so dass eine Erhitzung von aussen nicht mehr nöthig ist. Nachdem alles Kalium verschwunden ist, entfernt man das überschüssige Jodäthyl durch Destillation im Wasserbade und nachher destillirt man im Oelbade. Man bekommt so eine gelblich gefärbte, terpentinartig riechende Flüssigkeit, aus der man das Aethylpyrrol durch fractionirte Destillation erhält. Das, was zwischen 155—175° übergeht, hat ziemlich nahe die Zusammensetung von Aethylpyrrol.

Aethylpyrrol ist eine farblose Flüssigkeit, die aber sehr bald gelb und roth wird, hat einen besonderen, terpentinartigen Geruch, ganz verschieden von dem ätherartigen Geruche des Pyrrols. Sie löst sich nicht merklich im Wasser auf und schwimmt darauf als ein Oel. Beim Stehen an der Luft und beim Erhitzen verharzt sie sich. In Salzsäure löst sie sich auf mit dunkelrother Farbe, unter starker Entwicklung von weissen Dämpfen. Beim Kochen dieser Lösung wird sie blos dunkler, scheidet aber keine feste Substanz aus; also ein ganz anderes Verhalten wie beim Pyrrol, das beim Erhitzen mit Salzsäure unter Bildung von Pyrrolroth ganz fest wird. Kalilauge fällt aus der gekochten Salzsäurelösung von Aethylpyrrol einen amorphen Körper aus. Die Dämpfe des Aethylpyrrols färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn in derselben Weise roth wie dies Pyrrol thut.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 99.)

Ueber das Löffelkraut-Oel. Von A. W. Hofmann. — Bei einer Untersuchung des ätherischen Oeles der *Cochlearia officinalis* hat es sich ergeben, dass dieser Körper von dem Senföl, mit dem man ihn mehrfach verwechselt hat, wesentlich verschieden ist. Der Siedepunct liegt zwischen 159—160°, der des Senföls bekanntlich bei 147°. Mit Ammoniak liefert das Oel eine prachtvoll krystallisirende Verbindung (Thiosinnamin des Löffelkrautöls), welche bei 135° schmilzt. Nach den mit dem Löffelkrautöl selbst, sowie der krystallisirten Ammoniakverbindung angestellten Analysen, ist diese Verbindung das *Senföl der Butylreihe* $C_4H_9.NCS$.

Als Butylamin (aus Gährungsbutylalkohol dargestellt) mit Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid behandelt wurde, entstand ein Senföl von derselben Zusammensetzung und nahezu gleichem Siedepunct. Schon der Geruch zeigte indessen, dass hier ein isomerer Körper vorlag, eine Thatsache, die auch noch weiter durch die Beobachtung bestätigt ward, dass die aus diesem Senföle dargestellte Ammoniakverbindung einen schon bei sehr niedriger Temperatur liegenden Schmelzpunct (90°) besitzt.

Auch die *Brunnenkresse* enthält ein Senföl, dessen Natur indessen bis jetzt nicht ermittelt ist. Nach einigen vorläufigen Versuchen scheint es ein sehr hochgelegenes zu sein. (Deut. chem. G. Berlin 1869, 102.)

Ueber die Einwirkung des Harnstoffs auf Glycocoll Von Peter Griess. — Der Verf. hat in derselben Weise wie früher Heintz (diese Zeitschr. N. F. 1, 70) eine Säure $C_3H_6N_2O_3$ (Hydantoïnsäure) erhalten.
(Dent. chem. G. 1869, 106.)

Ueber krystallisirtes Digitalin. Von C. A. Nativelle. — Zur Darstellung von krystallisirtem Digitalin mischt man 100 Th. des gröblichen Digitalispulvers mit einer Lösung von 25 Th. Bleizucker in 100 Th. Wasser, lässt 12 Stunden stehen und erschöpft mit Wasser. Der Rückstand wird mit Alkohol von 50° ausgezogen, bis die Lösung geschmacklos ist, der Auszug mit einer Lösung von 4 Th. Bleizucker versetzt, filtrirt, die entfärbte Lösung mit einer Lösung von 2 Th. phosphorsaurem Natron versetzt, wieder filtrirt und aus dem Filtrat der Alkohol im Wasserbade abdestillirt. Im Destillationsrückstand sind kleine Krystalle suspendirt, welche von einer gelben, stark bitteren Substanz umgeben sind. Man verdunstet das Ganze im Wasserbade auf etwa 10 Th., filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser, presst den Niederschlag zwischen Papier ab, löst ihn in der Wärme in seinem doppelten Gewicht Alkohl von 60° und lässt an einem kalten Orte stehen. Es scheiden sich zuerst Krystalle einer unwirksamen Substanz, dann nach einigen Tagen strahlige gelbliche Krystalle von Digitalin ab. Man krystallisirt aus Alkohol von 80° unter Zusatz von Thierkohle um, übergiesst die getrockneten und gepulverten Krystalle mit 20 Th. reinem Chloroform und schüttelt stark. Nur das Digitalin löst sich auf, die fremde, unwirksame Substanz bleibt zurück. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms bleibt gefärbtes Digitalin zurück, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Kochen mit Thierkohle gereinigt wird. Das krystallisirte Digitalin ist neutral, stickstofffrei, geruchlos, von sehr bitterem, lange andauerndem Geschmack, es löst sich in Chloroform in jedem Verhältniss, in etwa 12 Th Alkohol (90°) von gewöhnlicher Temperatur, leichter in siedendem, weniger in absolutem Alkohol, in alkoholfreiem Aether nur spurenweise. In Wasser ist es selbst bei Siedhitze fast unlöslich. Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe, die durch Bromdämpfe johannisbeerroth, auf Zusatz von Wasser aber wieder grün wird. Salzsäure löst es mit grünlich gelber Farbe. Aus dieser Lösung fällt Wasser ein Harz. Die Analyse entsprach annähernd der Formel $C_{25}H_{40}O_{15}$. — Die dem Digitalin anfänglich beigemengte krystallinische in Chloroform unlösliche Substanz lässt sich leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten. Sie krystallisirt in feinen farblosen Nadeln, die vollständig geschmacklos, neutral und stickstofffrei sind. In Alkohol ist sie weniger löslich als das Digitalin, in Aether, Chloroform und Wasser kaum löslich. Schwefelsäure löst sie mit johannisbeerrother Farbe, die auf Wasserzusatz gelb wird. Salpetersäure löst sie ohne Färbung, Salzsäure nur unvollständig. Sie ist bis jetzt nicht analysirt worden. (J. pharm. 9, 255.)

Ueber einige eigenthümliche Reactionen der Fluoralkalien. Von J. Nicklès. — Der Verf. hat früher gefunden, dass durch die Gegenwart von Fluoralkalien die characteristischen Reactionen der Eisenoxydsalze mit Gerbsäure, Blutlaugensalz und Sulfocyankalium verhindert werden können. Die schön grüne Farbe, mit welcher sich das Mangansuperchlorid in Aether löst, verschwindet gleichfalls bei Gegenwart eines Fluoralkalis, indem sich eine Verbindung $2KFl + MnFl_2$ bildet. Fügt man zu einer solchen Superchloridlösung Sulfocyanammonium, so bildet sich eine schön rothe, in Aether lösliche, aber durch Fluorkalium augenblicklich entfärbt werdende Verbindung. Chlorkalk wird auch durch Sulfocyanammonium geröthet, diese Farbe geht durch Aether in intensives Blau über, fügt man jetzt aber Fluorkalium hinzu, so kehrt die rothe Farbe zurück. Manganchlorür giebt keine derartige Reaction mit Sulfocyanammonium. Eine Lösung von Molybdänsäure in Salzsäure wird durch Sulfocyanalkalien roth gefärbt, Aether ändert diese Farbe nicht, nimmt sie aber auf und setzt sich nach dem Umschütteln als

tief roth gefärbte Schicht ab. Schüttelt man jetzt mit einer Lösung von Fluorkalium, so tritt augenblicklich Entfärbung ein. Wolframsäure zeigt ähnliche Erscheinungen. Chromsäure und Sulfocyanammonium geben ein in Aether mit tief brauner Farbe lösliches Product. Fluorkalium zerstört diese Farbe gleichfalls. (J. pharm. 9, 273.)

Ueber die Beziehungen des Amylens zum Terpentinöl. Von A. Bauer und E. Verson. — Den Verf. gelang es aus Rutylenbromid durch alkoholische Kalilösung eine etwas grössere Menge einer Flüssigkeit zu erhalten, welche einen Siedepunct von 156 bis 160° C. zeigte und ziemlich nahe mit der Formel $C_{10}H_{16}$ übereinstimmte.

Die Verf. bemerken, dass Diamylen und Rutylen [1] und zwar namentlich das erstere, ebenso begierig und unter denselben Umständen Sauerstoff aus der Luft aufnehmen wie das gewöhnliche natürliche Terpentinöl. Es ist daher schwierig, die Rohmaterialien zu der angeführten Umsetzung in völlig reinem Zustande zu erhalten. Ferner entstehen bei der Einwirkung von *alkoholischer* Kalilösung auf Diamylenbromid sowohl wie auf Rutylenbromid nicht unbeträchtliche Mengen von zusammengesetzten Aethern.

Der neue Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ ist wasserhell, hat einen stark an Terpentinöl erinnernden Geruch, welcher besonders dann hervortritt, wenn die Flüssigkeit einige Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt war. Er brennt mit hellleuchtender russender Flamme. Lässt man zu der auf —17° C. abgekühlten Verbindung Brom tropfen, so verbinden sich die ersten Tropfen desselben ohne Bromwasserstoffentwicklung mit dem Kohlenwasserstoff; bei Zusatz einer grösseren Menge von Brom tritt aber auch unter diesen Umständen eine heftige, von Bromwasserstoffentwicklung begleitete Reaction ein. Aehnlich, aber viel schwächer reagirt Jod. Salpetersäure wirkt heftig oxydirend ein und in rauchender Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff unter starker Bräunung auf. Wässerige, sowie gasförmige Salzsäure wirken schon in der Kälte auf diesen Kohlenwasserstoff ein und verbindet sich mit demselben. Es wurde mehrere Stunden lang ein rascher Strom von salzsaurem Gase durch einige Gramme der Verbindung hindurchgeleitet, wobei die letztere durch umgebendes Wasser immer auf etwa 10° C. abgekühlt war. Es trat sehr bald eine starke Bräunung des Productes ein und nachdem das Durchleiten beendet war, wurde die Flüssigkeit herausgenommen, mit wässeriger Kalilösung gewaschen, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Die bei 180 bis 200° C. destillirende Partie zersetzte sich unter Schwärzung und starker Salzsäureentwicklung. Die unter 180° C. destillirenden Theile enthielten wohl noch kleine Mengen des unverbundenen Kohlenwasserstoffs. Bei etwa 180° C. jedoch ging ein fast ungefärbtes Product über, welches nach Salzsäure roch, und $(C_{10}H_{16})_2HCl$ zusammengesetzt war. Mit Wasser konnte bisher keine Verbindung des Kohlenwasserstoffs erzielt werden.

Die Verff. sind geneigt, den Kohlenwasserstoff als mit dem Tereben identisch zu halten. (Akad. z. Wien 58, [1868].)

Bestimmung der Salpetersäure in Brunnenwassern. Von Marx. — Verf. titrirt die Salpetersäure mit Indigolösung von bekanntem Gehalt. In einen etwa ¼ Liter fassenden Kolben bringt man 50 Cc. von dem zu untersuchenden Wasser, fügt 100 Cc. concentrirte Schwefelsäure zu und setzt

1) Auch das *Diamylenoxyd* wird durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft verändert. Es wird dick, färbt sich gelblich, nimmt einen höheren Siedepunct an und reagirt sauer; verhält sich also ähnlich wie das Diamylen selbst. Die Analyse des durch Oxydation veränderten Diamylenoxydes, aus welchem durch Destillation ein bei 180—200° C. siedender Theil abgeschieden wurde, gab Resultate, welche mit d n für das Monoacetat des Diamylenoxydes $C_{10}H_{20}.O_2H.C_2H_3O$ berechneten genau übereinstimmten. Die Menge des erhaltenen Productes war jedoch zu gering, um die Zusammensetzung dieses Körpers mit völliger Sicherheit festzustellen.

nun, ehe die Flüssigkeit unter 100° sich abkühlt, eine verdünnte Indigolösung, von der man weiss, wie viel Salpetersäure nothwendig ist um 1 Cc. zu entfärben, zu, bis die Flüssigkeit grün erscheint. Nöthigenfalls muss man die Abkühlung durch Anwendung eines Wasserbades verhindern. Mehr als 5–6 Milligrm. Salpetersäure sollen nicht zugegen sein, sonst wird die Lösung durch die Zersetzungsproducte des Indigo so stark gefärbt, dass die Endreaction schlecht zu erkennen ist. Die Indigolösung ist so verdünnt, dass 4 Cc. von ihr durch 1 Milligrm. Salpetersäure entfärbt werden. — Die Beleganalysen zeigen gute Resultate. (Z. analyt. Chem. 1868, 412.)

Volumetrische Bestimmung des Jods in der Jodsäure und Ueberjodsäure. Von C. Rammelsberg. — Bei der Methode von Bunsen, nach der man Jodsäure und Ueberjodsäure durch Kochen mit Salzsäure zerstört, und durch das freiwerdende Chlor, Jod aus Jodkalium abscheidet und dieses titrirt, zersetzte der Verf. die Oxyverbindungen des Jods durch Jodkalium und Schwefelsäure. Zu der Lösung des jodsauren resp. überjodsauren Salzes wurde Jodkalium und verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt und das abgeschiedene Jod ($J_2O_5 + 10HJ = 6J_2 + 5H_2O$; $J_2O_7 + 14HJ = 8J_2 + 7H_2O$) durch unterschwefligsaures Natrium titrirt. Die Beleganalysen zeigen befriedigende Uebereinstimmung mit der Theorie. (Pogg. Ann. 135, 493.)

Weitere Untersuchungen über Jargonium und den Jargon von Ceylon. Von H. C. Sorby. — Der Verf. hat gefunden, dass die Jargonerde in zwei ganz verschiedenen Modificationen existirt, welche verschiedenes spec. Gewicht und verschiedene optische Eigenschaften besitzen. Die gesättigten Boraxperlen geben zwei ganz verschiedene Spectra, je nach der Temperatur, auf welche die eingeschlossenen Krystalle erhitzt werden und ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei den Silicaten. Erhitzt man einen blassgrünen Jargon, welcher nur eine schwache Spur von Absorptionsstreifen zeigt, einige Zeit bei lebhafter Rothglühhitze, so erhöht sich das spec. Gewicht allmälig von 4,20 auf 4,52 und das Spectrum zeigt nachher alle die schmalen schwarzen Absorptionsstreifen in grosser Vollkommenheit. Man kann auf diese Weise also alle Jargone so verändern, dass sie die Streifen so gut, wie nur wenige der natürlich vorkommenden zeigen. (Chem. News 19, 205.)

Untersuchung des ungarischen Waizens und Waizenmehls. Von O. Dempwolf. — Das von der Pesther Walzmühle stammende Material war aus ⅔ Theiss- und ⅓ Banaterwaizen gemischt. Das Waizenkorn enthielt in 100 Theilen: 10,511 Wasser, 1,505 Asche, 14,352 Kleber, 65,407 Stärke und 8,225 Fett und Holzfaser. Für Holzfaser wurde gefunden 7,144; Zucker konnte nicht nachgewiesen werden. Der Klebergehalt ist aus dem, 2,239 Proc. betragenden Stickstoffgehalt berechnet nach der Annahme, dass der Kleber 15,6 Proc. Stickstoff enthält. Die Asche des Korns enthielt:

Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	PO_5	SO_3	Cl	
0,404	4,275	14,862	31,852	1,016	49,902	0,101	0,086	= 102,471

Nach Mittheilung der Direction werden auf der Pesther Walzmühle aus dem Waizen 14 verschiedene Producte gewonnen; bevor das Korn gemahlen wird, werden auf einem Steingang Keime, Haare, Wurzelfasern und ein Theil der äussersten Hülle als Koppstaub oder Spitzen entfernt. Verschiedene Griese und Mehle, soweit als möglich, werden mit Walzen gemahlen, der Rest auf einem Steingang. Von 100 Theilen des Korns werden erhalten:

Kochgriese	Auszugmehle				Semmelmehle		Brodmehle		Schwarzmehl	Kleie		Koppstaub
A u. B	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
0,489	3,144	2,635	5,291	7,165	14,757	17,925	15,419	6,805	2,576	9,516	9,000	1,290;

in Summa also 96,012 Proc.; der Rest 3,988 wird verstaubt. Die Analysen dieser Producte gaben dem Verf. folgende Resultate:

In 100 Theilen Mehl ist enthalten:

	A	B	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Wasser	11,050	11,545	10,077	10,618	10,492	10,142	10,421	10,544	10,748	10,674	9,527	10,690	11,150	9,235
Asche	0,398	0,386	0,380	0,416	0,452	0,481	0,586	0,611	0,764	1,176	1,549	5,240	5,680	2,648
Stickstoff bei 100°	2,089	1,874	2,011	2,071	2,087	2,122	2,212	2,435	2,611	2,788	2,570	2,518	2,513	2,616
Stickstoff im gewöhnl. Mehl	1,858	1,658	1,808	1,851	1,868	1,907	1,981	2,178	2,329	2,491	2,325	2,249	2,233	2,375
Stärke	69,983	69,530	72,145	71,017	68,867	68,386	67,302	67,176	65,631	61,773	61,031	45,838	41,453	0
In 100 Theilen Asche sind enthalten:														
Fe_2O_3	0,525	0,583	0,630	0,643	0,627	0,635	0,596	0,570	0,334	0,425	0,484	0,208	0,436	1,671
CaO	7,296	7,718	8,057	7,946	7,454	7,094	6,798	6,791	6,626	5,536	4,741	2,747	2,502	8,203
MgO	6,899	6,857	7,008	7,105	7,795	8,343	9,924	10,574	10,870	12,234	12,947	16,861	17,349	13,023
KO	34,663	34,669	35,482	35,285	34,254	33,876	32,715	32,239	30,386	30,314	30,299	30,672	30,142	31,489
NaO	0,988	0,891	0,744	0,675	0,678	0,690	0,650	0,726	0,946	1,260	0,974	0,701	1,080	2,144
PO_5	49,721	49,218	48,896	48,976	49,519	49,306	50,056	50,187	50,146	50,204	50,173	50,152	49,112	44,054
	100,092	99,936	100,125	100,428	100,327	100,344	100,739	100,087	99,309	99,973	99,618	101,341	101,621	100,584
Der Stickstoffgehalt auf Kleber berechnet ist:														
im gewöhnlichen Mehl	11,910	10,628	11,520	11,865	11,974	12,224	12,699	13,961	14,872	15,968	14,904	14,417	14,314	15,224
im bei 100° getrockn. Mehl	13,396	12,012	12,891	13,275	13,378	13,602	14,179	15,609	16,737	17,871	16,474	16,141	16,109	16,769

Reducirt man obige Zahlen auf 100 Theile Korn, so ergiebt sich nach den vorher erwähnten Procentsätzen der Mehlausbeute folgende Zusammensetzung:

	A u. B	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	Summa	Gefunden	
Asche	0,0019	0,0121	0,0109	0,0239	0,0344	0,0864	0,1095	0,1178	0,0800	0,0349	0,4886	0,5112	0,0341	1,4611	1,505	—0,043
Stickstoff a. bei 100°	0,0096	0,0663	0,0545	0,1051	0,1520	0,3264	0,4364	0,4025	0,1897	0,0662	0,2396	0,2261	0,0317	2,3066	2,503	—0,197
Stickstoff b. im gew. Mehl	0,0085	0,0596	0,0487	0,0940	0,1365	0,2923	0,3903	0,3592	0,1694	0,0598	0,2139	0,2008	0,0287	2,0617	2,2399	—0.178
a. Kleber	0,0629	0,4254	0,3498	0,6739	0,9744	2,0924	2,7979	2,5807	1,2141	0,4245	1,5359	1,4427	0,2035	14,7781	16,044	—2,266
b. Kleber	0,0557	0,3824	0,3128	0,6028	0,8705	1,8744	2,5024	2,3030	1,0867	0,3835	1,3712	1,2821	0,1842	13,2097	14,351	—1,142
Stärke	0,341	2,268	2,238	3,543	4,899	9,931	12,031	10,119	4,203	1,573	4,261	3,730	—	58,948	65,407	—6,459

Der Gehalt der verschiedenen Mehle an den wichtigsten Aschenbestandtheilen[1], sowie das Verhältniss des Stickstoffs zur Phosphorsäure in denselben beträgt:

	A u. B	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	Summa	Gefunden	
CaO	0,00014	0,00104	0,00086	0,00178	0,00244	0,00587	0,00744	0,00780	0,00442	0,00165	0,01342	0,01279	0,00279	0,06584	0,06245	—0,00339
MgO	0,00013	0,00085	0,00077	0,00186	0,00287	0,00857	0,01158	0,01280	0,00978	0,00452	0,08238	0,08865	0,00444	0,22367	0,22920	—0,00553
KO	0,00065	0,00429	0,00384	0,00828	0,01165	0,02826	0,03530	0,03573	0,02425	0,01057	0,15006	0,15408	0,01074	0,47897	0,47770	+0,00127
PO_5	0,00090	0,00595	0,00531	0,01183	0,01696	0,04325	0,05495	0,05972	0,04016	0,01851	0,24505	0,24106	0,01502	0,75103	0,75887	—0,00784
N, wenn PO_5 = 100	944	1010	911	796	807	676	710	601	422	323	87	83	191	Im ganzen Waizen: 285		

Bei der Vergleichung der gefundenen Zusammensetzung des Korns mit der des Mehls ergiebt sich, dass verloren gingen:

Asche	Kleber	Stärke	
0,043 Proc.	1,142 Proc.	6,459 Proc.,	zusammen 7,644 Proc.

Davon wurden verstäubt 3,988 Proc. Mehl, also beträgt die Differenz der Analysen etwa 3,7 Proc. Verf. glaubt, dass diese Differenz im Stärkegehalt zu suchen ist, weil dieser sich nicht genau bestimmen lässt. — Die Zusammensetzung einer Mehlprobe, welche noch alle Kleie enthielt, stimmte fast völlig überein mit der des ganzen Korns. Es wurde gefunden:

Wasser	10,743								
Stickstoff	2,506								
Stärke	64,475		Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	PO_5	
Asche	1,503,	worin	0,852	4,246	14,721	31,898	0,704	49,720	= 102,141.

Dagegen hatte ein Mehl des ganzen Korns, aus welchem 13 Proc. Kleie abgesondert war, folgende Zusammensetzung:

Wasser	10,548								
Stickstoff	2,518								
Stärke	65,660		Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	PO_5	
Asche	1,032,	worin	1,338	5,085	12,425	31,456	1,878	48,761	= 100,943.

(Ann. Ch. Pharm. 149, 343.)

Ueber die Beziehungen der Eigenschaften zu den Atomgewichten der Elemente. Von D. Mendelejeff. — Ordnet man Elemente nach zunehmenden Atomgewichten in verticale Reihen so, dass die Horizontalreihen analoge Elemente enthalten, wieder nach zunehmendem Atomgewicht geordnet, so erhält man folgende Zusammenstellung, aus der sich einige allgemeinere Folgerungen ableiten lassen.

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

1. Die nach der Grösse des Atomgewichts geordneten Elemente zeigen eine stufenweise Abänderung in den Eigenschaften.
2. Chemisch-analoge Elemente haben entweder übereinstimmende Atomgewichte (Pt, Ir, Os), oder letztere nehmen gleichviel zu (K, Rb, Cs).
3. Das Anordnen nach den Atomgewichten entspricht der *Werthigkeit* der Elemente und bis zu einem gewissen Grade der Verschiedenheit im chemischen Verhalten, z. B. Li, Be, B, C, N, O, F.
4. Die in der Natur verbreitetsten Elemente haben *kleine* Atomgewichte

und alle solche Elemente zeichnen sich durch Schärfe des Verhaltens aus. Es sind also *typische* Elemente und mit Recht wird daher das leichteste Element H als typischer Massstab gewählt.

5. Die *Grösse* des Atomgewichtes bedingt die Eigenschaften des Elementes, weshalb beim Studium von Verbindungen nicht nur auf Anzahl und Eigenschaften der Elemente und deren gegenseitiges Verhalten Rücksicht zu nehmen ist, sondern auf die *Atomgewichte* der Elemente. Daher zeigen bei mancher Analogie die Verbindungen von S und Te, Cl und J, doch auffallende Verschiedenheiten.

6. Es lässt sich die Entdeckung noch vieler *neuen* Elemente vorhersehen, z. B. Analoge des Si und Al mit Atomgewichten von 65 75.

7. Einige Atomgewichte werden voraussichtlich eine Correction erfahren, z. B. Te kann nicht das Atomgewicht 128 haben, sondern 123—126.

8. Aus obiger Tabelle ergeben sich neue Analogien zwischen Elementen. So erscheint Bo (?) als ein Analoges von Bo und Al, was bekanntlich schon längst experimentell festgesetzt ist. (Russ. chem. Ges. 1, 60.)

Ueber eine modificirte Form der Prüfung auf Arsensäure mit Silberlösung. Von Charles E. Avery. — Da das arsensaure Silber nicht allein in Salpetersäure und Ammoniak, sondern auch in salpetersaurem Ammonium löslich ist, so is es oft schwer, kleine Mengen von Arsensäure auf diese Weise zu erkennen. Der Verf. hat gefunden, dass die Reaction leichter und sofort eintritt, wenn man der Lösung von Arsensäure in Salpetersäure einige Tropfen einer conc. Lösung von essigsauren Alkalien und dann einen oder zwei Tropfen von ammoniakalischem salpetersaurem Silber hinzusetzt. Es wurden Versuche mit anderen Salzen, schwefelsauren, weinsauren, bernsteinsauren Alkalien, in derselben Weise ausgeführt, aber nie war das Resultat so gut als bei Anwendung von essigsauren Salzen. Sehr scharf lässt sich die Reaction wahrnehmen, wenn die salpetersaure Lösung der Arsensäure auf frisch bereitetes kohlensaures Silber giesst. Das rothe arsensaure Silber lässt sich auf dem weissen Grunde von kohlensaurem Silber sehr schön wahrnehmen (Sill. Am. J. 47,255 March 1869.)

Ueber ein neues Salz, welches Zinn, Cäsium und Chlor enthält. Von J. P. Sharples. — Dr. Gibbs hat beobachtet, dass auf Zusatz von Zinnchlorid zu einer Lösung, die die Chloride von Natrium, Kalium, Lithium, Cäsium und Rubidium und freie Salzsäure enthält, ein schwerer weisser Niederschlag entsteht. Der Verf. hat diesen untersucht und gefunden, dass er eine nahezu reine Cäsiumverbindung ist. Dieselbe war nach einmaliger Ausfällung schon so rein, dass sie die violette Flamme des Cäsiums gab und bei spectroskopischer Untersuchung nur Spuren der anderen Alkalimetalle darin entdeckt werden konnten. Das Salz wurde in vielem heissen Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, gelöst und die Lösung eingedampft, bis sich auf der Oberfläche Krystalle bildeten, und dann erkalten gelassen. Die abgeschiedenen und mit Salzsäure gewaschenen Krystalle waren vollständig frei, selbst von Spuren der anderen Alkalimetalle. Ihre Analyse ergab die Formel Cs_2SnCl_6, welche der des Platinsalzes Cs_2PtCl_6 entspricht. Um zu erfahren, ob diese Reaction angewandt werden kann, um Cäsium in Mineralien nachzuweisen, hat der Verf. 3—4 Grm. Lepidolith mit dem gleichen Gewicht Soda geschmolzen und mit Salzsäure die Kieselsäure abgeschieden. In der stark salzsauren Lösung bewirkte Zinnchlorid sofort eine schwache Trübung und nach einigen Stunden setzte sich ein weisser Niederschlag ab. Dieser, mit Salzsäure gewaschen und mit dem Spectroskop geprüft, bestand fast ganz aus dem Cäsiumsalz. Zur quantitativen Trennung des Cäsiums ist der Niederschlag indess nicht geeignet, weil er selbst in conc. Salzsäure etwas löslich ist. Fügt man Zinnchlorid zu einer neutralen Chlorcäsium enthaltenden Lösung, so entsteht keine Fällung. Diese tritt aber sofort ein, wenn man das gleiche Volumen starker Salzsäure hinzusetzt. Alkohol scheint auf diese Fällung keinen

Einfluss auszuüben. Die Doppelsalze der anderen Alkalimetalle mit Zinn scheinen vollständig löslich in Salzsäure zu sein, das Rubidiumsalz vielleicht am wenigsten, jedoch immerhin noch in dem Masse, dass es die Abscheidung des Cäsiums nicht beeinträchtigt. Bei der Reindarstellung von Cäsiumverbindungen wird diese Methode mit grossem Vortheil anwendbar sein. (Sill. Am. J. 47, 178 March 1869).

Aschenbestandtheile eines kranken Orangenbaumes (Citrus Aurantium). Von T. E. Thorpe. — Vor einiger Zeit wurden die Orangen-Plantagen der Südost-Küste Spaniens und der Balearen von einer Krankheit befallen, welche sich zuerst in Valencia gezeigt, von dort im Sommer 1867 sich über die Inseln verbreitet haben soll. Die Erkrankung zeigt sich zuerst an den Blättern, die gelb werden und bald abfallen; darauf hauchen die Wurzeln einen höchst unangenehmen Geruch aus und wenige Tage nach dem Beginn der Symptome stirbt der Baum ab. Im Jahre 1868 nahm die Krankheit ab; der Ursprung derselben ist unbekannt, Verfasser vermuthet als Grund übermässiges Düngen. Heilungsversuche hatten keinen Erfolg. — Das Ergebniss der Aschenanalysen eines erkrankten Baumes enthält die folgende Tabelle; bei Berechnung der procentischen Zusammensetzung ist die in den Aschen enthaltene Kohlensäure abgezogen.

	Wurzel 413,1 Grm. gaben 5,686 Grm. Asche	Stamm 122,5 Grm. gaben 4,06 Grm. Asche	Zweige	Frucht
Kali	6,74	10,79	3,49	51,64
Natron	6,50	3,22	0,75	1,45
Kalk	61,82	70,67	82,49	23,50
Magnesia	7,70	5,92	4,31	4,41
Eisenoxyd	1,23	—	0,51	0,14
Chlor	0,90	3,48	0,09	2,19
Phosphorsäure	1,57	2,66	4,83	12,07
Kieselsäure	8,74	—	3,13	3,35
Schwefelsäure	4,66	3,26	0,40	0,52
Schwefels. Kalk	0,14	—	—	0,73
	100,00	100,00	100,00	100,00

Mit diesen Analysen sind zu vergleichen diejenigen, welche Rowney und How (Report of the Royal College of Chemistry 1847. Journ. of Chem. Soc.) von den Aschen gesunder auf St. Michael gewaschener Bäume gemacht haben, sowie die Analyse der Asche der Frucht von Richardson (Ann. Ch. Pharm. 67, 377.) (Ann. Ch. Pharm. 149, 163.)

Synthese eines neuen Butylen's (Aethyl-Vinyl). Von Ad Würtz. — Bei der Einwirkung von gebromtem Aethylen auf Zinkäthyl entsteht ein neues Isomeres des Butylens, das Aethyl-Vinyl. Diese Reaction ist schon von Chapman (diese Zeitschr. N. F. 3, 127) ausgeführt, aber die Angaben dieses Chemikers weichen von den Beobachtungen des Verf's ab. Man kann die beiden Körper mischen, ohne dass sie bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken. Selbst bei 100° scheint die Reaction nur langsam stattzufinden. Der Verf. hat die Röhren mehrere Tage im Wasserbade und selbst im Oelbade auf 140° erhitzt, ohne dass sich ein Niederschlag von Bromzink bildete, aber die Reaction findet doch statt, denn wenn man die so erhitzten Röhren mehrere Wochen liegen lässt, scheidet sich ein weisser krystallinischer (zuweilen ein grauer) Niederschlag ab. Die stark abgekühlten Röhren werden dann geöffnet und das sich freiwillig und schliesslich bei gelinder Wärme entwickelnde Gas in Brom aufgefangen.

Man erhält so ein Bromür, welches nach geeigneter Reinigung vollständig farblos ist, bei 165,5 — 166° (unter 0,7555 Mm. Druck) siedet, die Augen nicht reizt und bei 0° das spec. Gewicht 1,876 hat. Bei einem Versuche wurde das Gas direct in einer Kältemischung condensirt; das so erhaltene rohe Product siedete zwischen — 8° und 0°. 66 Grm. des Bromürs wurden in starken Röhren mit überschüssigem Natrium zersetzt und das Aethyl-Vinyl in einer abgekühlten Röhre verdichtet. Es siedete (unter 0,758 M. Druck) constant bei — 5°, gab mit Brom ein mit dem direct erhaltenen identisches, bei 166° siedendes Bromür und mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in einem verschlossenen Gefäss auf 100° erhitzt, ein Jodür, welches nach der Reinigung constant bei 120—121° (unter 0,7644 M. Druck) siedete und dessen spec. Gewicht bei 0° = 1,634 war. Dieses Jodür ist dem gewöhnlichen Butyljodür sehr ähnlich, unterscheidet sich von diesem aber durch die Leichtigkeit, mit welcher es bei gewöhnlicher Temperatur auf essigsaures Silber einwirkt. Es liefert dabei einen gegen 110° siedenden Essigäther, welcher mit Kalihydrat einen bei 95° ungefähr siedenden Alkohol giebt. Auf diese letzteren Verbindungen will der Verf. später zurückkommen. Das Aethyl-Vinyl ist verschieden vom Methyl-Allyl (dessen Bromür bei 156—159° siedet und bei 0° das spec. Gewicht 1,8299 hat), von dem Pseudobutylen von Butlerow (welches bei — 7° siedet) und von dem Butylen aus Erythrit welches bei + 3° siedet und ein bei 158° siedendes Bromür liefert. (Compt. rend. 68, 841.)

Ueber die Derivate des Propans (Propylwasserstoffs). Von C. Schorlemmer. — Das Propan wurde aus Isopropyljodür mit Zink und verdünnter Salzsäure bereitet, mit rauchender Schwefelsäure, einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure und Natronlauge gewaschen, in einer Glocke über concentrirter Salzlösung aufgefangen und mit nicht überschüssigem Chlor zusammengebracht. Die erhaltenen Chloride destillirten zwischen 42° und 200° über. Durch fractionirte Destillation wurde daraus als niedrigst siedendes Product eine kleine Menge einer bei 42—46° siedenden Flüssigkeit erhalten, welche primäres Propylchlorid C_3H_7Cl war. Um dasselbe in Propylalkohol zu verwandeln, wurde es mit essigsaurem Kalium und Eisessig mehrere Stunden auf 200° erhitzt und der gebildete Essigäther ohne weitere Reinigung mit verdünnter Kalilauge in Röhren bei 120° zersetzt. Der Inhalt der Röhren wurde destillirt und ein Theil des Destillates oxydirt. Es trat keine Kohlensäure-Entwicklung, wohl aber ein starker Aldehydgeruch auf, der bei Zusatz von mehr Chromsäurelösung wieder verschwand. Eine nähere Untersuchung der gebildeten Säure zeigte, dass nur Propionsäure entstanden war. Der Verf. hat auch versucht, den Alkohol selbst zu isoliren. Auf Zusatz von kohlensaurem Kalium zu dem alkoholischen Destillat schied sich eine leichtere Schicht ab, welche nach dem Entwässern mit kohlensaurem Kalium und wasserfreiem Baryt zwischen 80 und 90° siedete und durch fractionirte Destillation in eine zwischen 80 und 85° und eine zwischen 92 und 96° siedende Portion zerlegt werden konnte. Die letztere hat die Zusammensetzung des Propylalkohols; die bei 80—85° siedende scheint ein Acetal von der Formel $C_8H_{18}O_2$ zu sein.

Das Hauptproduct der Einwirkung von Chlor auf Propan ist eine bei 94—98° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_3H_6Cl_2$. Diese ist gewöhnliches Propylenchlorid, denn sie besitzt alle Eigenschaften desselben und liefert ein Glycol, welches durch Oxydation in Kohlensäure und Essigsäure verwandelt wird und demnach die Constitution des bekannten Propylenalkohols $CH_3—CH(OH)—CH_2(OH)$ hat. — Es folgt aus diesen Versuchen, dass der Propylwasserstoff sich bei der Einwirkung von Chlor anders verhält als der Aethylwasserstoff, denn während beim letzteren Aethylidenchlorid entsteht, die beiden Chloratome demnach an dasselbe Chloratom treten, werden im Propylwasserstoff Wasserstoffatome von verschiedenen Kohlenstoffatomen durch Chlor ersetzt. (Chem. News 19, 194.)

Ueber das specifische Gewicht und den Siedepunkt des Chromoxychlorids. Von T. E. Thorpe. — Verf. beobachtete den Siedepunkt des Chromoxychlorids bei 116°,8 unter 733 Mm. Druck, das spec. Gewicht 1,920 bei 25° C. Walter (Pogg. Ann. 45,184) fand 118° bei 760° Mm. Druck und 1,71 bei 21°C. (Ann. Ch. Ph. 149, 161.)

Ueber den Fluorgehalt des menschlichen Gehirns. Von E. N. Horsford. — Das Gehirn, welches zu des Verf's Versuchen diente, war längere Zeit in Alkohol aufbewahrt gewesen, durch Vernachlässigung war aller Alkohol verdunstet und eine compacte, runzelig zusammengezogene Masse übrig geblieben, deren Textur etwa der von mässig hartem Käse ähnlich war. — Ein Theil wurde mit Kalk gemischt, im Platintiegel geglüht, die geglühte Masse mit Kieselsäure zerrieben und mit Schwefelsäure übergossen; es entwickelte sich Fluorsilicium. Ein anderer Theil wurde mit gepulvertem Kalihydrat und geglühter Magnesia zu einem Teig zusammengerieben, dieser im Platingefäss geglüht, mit Wasserglas gesättigt und zur Entfernung des Wassers nochmals erhitzt; Schwefelsäure entwickelte aus der gepulverten Masse Fluorsilicium. — Die angewandten Reagentien waren durch Vorversuche als frei von Fluor erwiesen. Der Kalk war dargestellt durch sorgfältiges Durchseihen von Wasser, in welchem Aetzkalk gelöscht worden war, und nachheriges Trocknen und Glühen dessen, was sich ausschied. Die Kieselsäure wurde aus Wasserglas durch Salzsäure gefällt und länge Zeit mit derselben behandelt. (Ann. Ch. Ph. 149, 202.)

Ueber die Trennung der Aepfelsäure von anderen Säuren. Von C. T. Barfoed. — Zur Nachweisung der Aepfelsäure empfiehlt Verf. folgende Reactionen: 1. Die Lösung der freien Aepfelsäure wird eingedampft in einem Reagenzglase und bei 100° getrocknet. Sodann steckt man das Reagenzglas in ein auf 160—170° erhitztes Sandbad und lässt es darin, bis das krystallinische Sublimat nicht mehr zunimmt. Die so entstandene Malein- resp. Fumarsäure kann man an ihren Reactionen erkennen. 2. Der durch Weingeist aus einer mit Chlorcalcium versetzten, Apfelsäure enthaltenden Lösung gefällte apfelsaure Kalk zieht sich, wenn man die Flüssigkeit erwärmt, zusammen und wird beim Erkalten eine leicht durch Druck in krystallinisches Pulver vertheilbare Masse. Da die Lösung mit dem Niederschlage beim Erhitzen sehr lebhaft stösst, giesst man ferner den Weingeist ab, löst den Niederschlag in Wasser, kocht und versetzt mit reinem Weingeist. Es scheidet sich der apfelsaure Kalk dann gleich weich ab und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. 3. Die bekannte Bleireaction stellt der Verf. immer so an, dass er zuerst die Apfelsäure frei macht und diese mit essigsaurem Blei fällt. Nur wenn allein äpfelsaures Blei in der Lösung sich befindet, zeigt es das charakteristische Verhalten beim Erhitzen. 4. Die freie Aepfelsäure enthaltende Lösung wird mit Magnesia oder Magnesiumcarbonat neutralisirt, filtrirt und das äpfelsaure Magnesium durch Weingeist aus der Lösung gefällt. Beim Erhitzen verhält sich dieser Niederschlag wie die Kalkfällung. Neben Oxalsäure und Weinsäure weisst man Aepfelsäure nach, indem man die beiden ersten durch Chlorcalcium fällt und Filtrirt, bei Gegenwart von Weinsäure muss man längere Zeit stehen lassen vor dem filtriren. Das Filtrat wird mit Weingeist gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst, mit essigsaurem Blei gefällt, das äpfelsaure Blei durch Schwefelwasserstoff zersetzt und nun die freie Aepfelsäure noch einmal durch essigsaures Blei abgeschieden oder sonst wie angegeben nachgewiesen. Zur Trennung von Aepfelsäure und Citronensäure benutzt der Verf. die Erscheinung, dass citronensaures Calcium leichter gefällt wird durch Weingeist, als das aepfelsaure Salz. Nachdem man durch Chlorcalcium in der Siedhitze die grösste Menge der Citronensäure gefällt hat, versetzt man das Filtrat zunächst mit wenig Weingest um den Rest der Citronensäure abzuscheiden, filtrirt von dieser unvollständigen Fällung ab und scheidet nun durch viel Weingeist das

äpfelsaure Calcium ab. Hat man *Weinsäure, Oxalsäure* und *Citronensäure* neben *Aepfelsäure* in Lösung, so führt man sie am besten alle in Ammoniumsalze über und versetzt mit dem 8—9 fachen Volum Weingeist. In diesem bleibt dann allein das äpfelsaure Ammonium gelöst. Von *Gerbsäure* kann man die Aepfelsäure trennen, indem man erstere durch Haut abscheidet oder man kann auch aus schwach ammoniakalischer Lösung die Gerbsäure durch Chlorcalcium fällen. Das Filtrat, das noch etwas Gerbsäure enthält, kann man mit Weingeist fällen und dem Niederschlage durch Wasser das äpfelsaure Calcium entziehen oder man kann das Filtrat mit Salzsäure ansäuern, durch Chlorwasser die Gerbsäure zersetzen und nach Zusatz von Ammoniak das äpfelsaure Calcium durch Weingeist fällen. *Gallussäure* scheidet man ab durch Chlorcalcium in ammoniakalischer Lösung, indem man mit oft erneuter Luft schüttelt. Das Filtrat von der schwarzen Fällung wird sauer gemacht mit Salzsäure, mit Chlorwasser zersetzt und nachher Aepfelsäure gefällt wie oben. Wenn *Bernsteinsäure* und Aepfelsäure frei neben einander sind, kann man mit essigsaurem Blei direct die Aepfelsäure fällen. Hat man es aber mit löslichen Salzen der beiden Säuren zu thun, so fällt essigsaures Blei beide Säuren. Löst man den Niederschlag nun in essigsaurem Ammonium und versetzt nun mit dem doppelten Volum Weingeist, so fällt nur äpfelsaures Blei. Dieser Niederschlag wird mit einem Gemisch von 2 Th. Weingeist auf 1 Th. Wasser gut ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die freie Aepfelsäure nachgewiesen. Oder man dampft die Lösung der Alkalisalze bis zur starken Concentration ein und fällt durch Weingeist äpfelsaures Alkali aus. Der Niederschlag wird mit dem obigen Gemisch von Weingeist und Wasser gewaschen, dann in Wasser gelöst und nun die Aepfelsäure als Bleisalz gefällt. — *Benzoesäure, Essigsäure* und Ameisensäure bleiben in Lösung, wenn man Aepfelsäure durch Chlorcalcium und Weingeist fällt, man darf aber nicht mehr als 1—2 Volumina Weingeist anwenden, sonst fällt Ameisensäure mit nieder. — Von *Schwefelsäure* und *Phosphorsäure* trennt man Aepfelsäure, indem man die ersten beiden durch Chlorbarium fällt und aus dem Filtrat durch Chlorcalsium und Weingeist die Aepfelsäure ausscheidet.

(Z. analyt. Chem. 1868, 403.)

Ueber Nöllner's Salpetersäurebestimmung. Von F. Jobst — Verf. hat die von Nöllner angegebene Methode zur Salpetersäurebestimmung (siehe d. Z. N. F. 3, 694) wiederholt geprüft und hält sie für nicht genau. Kaliumsulfat, Kaliumnitrat, Natriumsulfat und Chlornatrium, jedes zu 0,5 Gr. werden mit 1,2 Gr. Ammoniumsulfat in Wasser gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand zerrieben und mit Alkohol von 98 Proc. ausgezogen. Der Rückstand erwies sich nicht frei von Salpetersäure. Die alkoholische Lösung wurde nun mit einer Lösung von reinem Aetzkali in Alkohol versetzt und der entstehende Niederschlag nach gehörigem Auswaschen mit Alkohol auf einem gewogenen Filter getrocknet und gewogen. Die Menge dieses Niederschlages betrug 0,96 Gr., während doch nur 0,5 Gr. Salpeter angewendet waren. Er enthielt Chlormetalle und kohlensaure Salze. Die Bildung von Kaliumcarbonat namentlich macht die Methode unbrauchbar, selbst nach dem Verpuffen des Niederschlages würde dieses mit titrirt werden. Das Filtrat vom Salpeterniederschlage gab auch noch eine starke Reaction auf Nitrate. (Z. analyt. Chem. 1868, 448.)

Ueber den Tridymit, eine neue krystallinische Modification der Kieselsäure. Von G. vom Rath. — Verf. bekam einen trachytischen Porphyr vom Berge St. Christobal bei Pachuca in Mexico, in dessen Klüften und Drusen neben Hornblende und Eisenglanz farblose Krystalle vorkamen, welche von einem neuen Mineral gebildet wurden. Wegen der ausgezeichneten Zwillings- und Drillingsformen, welche dieses Mineral bildet,

nennt der Verf. dasselbe Tridymit. Die Krystalle sind hexagonal, ihre Zwillingsebene ist eine Hexagondodekaëderfläche. In Bezug auf die Messungen und Zeichnungen der Krystalle verweisen wir auf das Original. Abweichend ist das neue Mineral, welches zu 96 Proc. aus Kieselsäure besteht, von dem Quarz durch das geringere spec. Gewicht. Die Dichte des Tridymits wurde nämlich bei 15—16° = 2, 326, 2, 312, 2, 295, bei 18,7° = 2, 282 gefunden. Somit hat diese krystallinische Kieselsäure das spec. Gewicht, welches man bisher für die amorphe angegeben hatte, der Unterschied zwischen krystallisirter und amorpher Kieselsäure ist nicht mehr im spec. Gewicht zu suchen. — Die farblosen Krystalle des neuen Minerals sind glas- bis perlmutterglänzend, verlieren aber diesen Glanz durch Verwitterung an der Luft.

(Pogg. Ann. 135, 437.)

Ueber die Krystallisation des Eisens. Von William Crookes. — Bei der Stahlbereitung nach dem Heaton-Prozess wurde, sobald die heftige Reaction zwischen dem geschmolzenen Eisen und dem Natronsalpeter vorüber war, der untere Theil des Apparats, der sogenannte Converter fortgenommen und der Inhalt nach einigen Minuten als eine poröse Masse auf den Boden ausgeschüttet. Diese schwammige metallische Masse bestand aus kleinen, augenscheinlich aus kleinen Würfeln entstandenen federigen Krystallen von Eisen. Die Kanten einiger derselben waren vollständig scharf und ihr Aussehen namentlich in den Höhlungen war sehr hübsch.

(Chem. New 19, 136.)

Ueber das Sassafras-Oel. Von E. Grimaux und J. Ruotte. — Das Sassafrasöl ist ein Gemenge von einem links drehenden Kohlenwasserstoff und einem optisch unwirksamen sauerstoffhaltigen Körper. Ausserdem enthält es eine kleine Menge eines phenolartigen Körpers, welcher ihm die Eigenschaft, Silberlösung bei Siedhitze zu reduciren, ertheilt. Wässrige Kalilauge zieht diesen Körper aus dem Oel aus und die alkalische Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure einige Oeltropfen aus, die stark nach Nelkensäure riechen und sich mit Eisenchlorid grün färben. Der Kohlenwasserstoff, *Safren*, hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$. Dampfdichte gefunden 4,71, berechnet 4,7. Siedepunct 155—157° Spec. Gewicht 0,8345 bei 0°. Er lenkt die Polarisationsebene nach links, $[\alpha] = -17{,}5°$. Der $^{9}/_{10}$ Theil des Oeles geht schon bei der ersten Destillation zwischen 230 und 236° über und besteht aus einer nach der Formel $C_{10}H_{10}O_2$ zusammengesetzten Verbindung, *Safrol*, welche hauptsächlich zwischen 231—233° jedoch nicht ganz constant siedet, weil ein kleiner Theil bei der hohen Temperatur verharzt wird. Das Safrol ist unlöslich in Wasser, schwierig mit Chlorcalcium zu entwässern und muss, um es ganz rein zu erhalten, im trocknen Wasserstoffstrom destillirt werden. Es riecht wie das Sassafrasöl, hat bei 0° das spec. Gewicht 1,1141, ist optisch unwirksam, bleibt bei — 20° flüssig, verbindet sich nicht mit sauren, schwefligsauren Alkalien, löst Natrium nicht auf, wirkt auf Benzoylchlorid bei der Siedetemperatur dieses nicht ein, löst sich selbst bei 120° nicht in alkoholischem Kali, wird aber bei 180° davon in ein schwarzes, nicht krystallisirbares Harz verwandelt. Mit siedender Jodwasserstoffsäure (bei 127°) giebt es ein dickes, grünes, jodhaltiges Oel. Phosphorchlorid liefert Phosphorchlorür, aber keine Spur von Oxychlorid und eine dicke, zähe Masse, wahrscheinlich Monochlorsafrol. Ein ähnliches Product entsteht beim Zusammenbringen von 1 Mol. Safrol mit 1 Mol. Brom, fügt man zu diesem aber einen grossen Ueberschuss von Brom, so entsteht festes krystallinisches *Pentabromsafrol* $C_{10}H_5Br_5O_2$. Um dieses zu bereiten, löst man Safrol in Schwefelkohlenstoff und fügt das fünffache Gewicht Brom hinzu. Es entwickelt sich viel Bromwasserstoffsäure und nach einigen Tagen scheiden sich Krystalle ab. Diese löst man in Chloroform, wäscht die Lösung mit Kalilauge und concentrirt. Man erhält so rechtwinklige, vollständig weisse Blätter. Das Pentabromsafrol schmilzt bei 169—170°, ist wenig löslich in Alkohol und Aether, selbst bei

Siedhitze, löslich in ungefähr 15 Th. Chloroform. — Gleichzeitig entsteht eine sehr kleine Menge eines anderen, bei 109° schmelzenden, gebromten Productes. — Salpetersäure, selbst sehr verdünnte, verharzt das Safrol unter Bildung von Oxalsäure. In rauchender Säure löst es sich und geht in einen nicht krystallisirbaren in Alkalien mit blutrother Farbe löslichen Körper über. Beim Erhitzen mit Chlorzink, Phosphorsäure-Anhydrid oder Schwefelsäure verkohlt es. Schmelzendes Kalihydrat greift es schwierig an, allein das Sassafrasöl ändert seinen Siedepunkt, wenn es über schmelzendes Kalihydrat destillirt wird. Die Portionen, welche sonst bei 230—234 destilliren, gehen dann erst bei 245—250°, hauptsächlich bei 247—248° über. Die Analyse dieses Körpers ergab dieselben Zahlen, wie die des Safrols.

(Compt. rend. 68, 928.)

Einwirkung von Kalium auf das Aethylenchlorid. Von Maumené. Nach Dumas, welcher überschüssiges Aethylenchlorid anwandte, findet die Zersetzung statt nach der Gleichung

$$C_2H_4Cl_2 + K = C_2H_4 + 2KCl$$

nach Liebig, welcher überschüssiges Metall anwandte, dagegen nach der Gleichung

$$C_2H_4Cl_2 + 2K = C_2H_3Cl + H + KCl.$$

Beide Chemiker haben sich geirrt und solche Irrthümer lassen sich allein durch die Theorie des Verf's. vermeiden (!). Aus dieser sogenannten Theorie[1]) ergiebt sich, dass die Reaction stets nach der Gleichung

$$7K + 4C_2H_4Cl_2 = 3C_2H_4 + C_2H_3Cl + H + 7KCl$$

verlaufen muss und dieses bestätigt der Versuch. Man erhält immer alle drei Gase, nur bleibt, wenn man überschüssiges Aethylenchlorid anwendet, das gechlorte Aethylen C_2H_3Cl darin gelöst. Dumas hat das gechlorte Aethylen und den Wasserstoff und Liebig das Aethylen übersehen.

(Compt. rend. 68, 931.)

Bemerkungen über die Bereitung von Jodwasserstoffsäure in conc. Lösung. Von Ferd. Vigier. — Meistens wird die Jodwasserstoffsäure so dargestellt, dass man rothen Phosphor mit einer kleinen Schicht Wasser übergiesst, Jod hinzusetzt und gelinde erwärmt. Bei dieser Methode kommt es sehr auf das Verhältniss des Jod's zum Phosphor an. Ist Phosphor im Ueberschuss, so zersetzt sich die entstehende phosphorige Säure beim Erwärmen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff und es entsteht die Verbindung PH_3HJ in so grosser Menge, dass dadurch leicht die Gasleitungsröhren verstopft und eine Explosion herbeigeführt werden kann. Ist dagegen Jod im Ueberschuss, so entsteht kein Phosphorwasserstoff, weil das Jod auf die phosphorige Säure so einwirkt, dass Jodwasserstoffsäure und Phosphorsäure entsteht. Die geeignetsten Verhältnisse zur Darstellung von Jodwasserstoffsäure sind: 1 Th. Phosphor, 20 Th. Jod und 15 Th. Wasser. Diese Verhältnisse entsprechen nahezu der Gleichung

$$P + 5J + 5HO = PO_5 + 5HJ.$$

Um rasch eine gesättigte Lösung von rauchender Jodwasserstoffsäure von 2 spec. Gewicht zu erhalten, muss man die Vorlage mit Eis abkühlen und beim Hinzusetzen von neuen Mengen von Phosphor und Jod, anstatt Wasser zuzuführen die schon in der Vorlage enthaltene Jodwasserstoffsäure zurückgiessen. Es ist zu empfehlen, das Jod nach und nach zuzusetzen

---

1) Ueber diese Theorie des Verf., nach welcher z. B. die Einwirkung von Schwefelsäure auf Zink nach der Gleichung $59Zn + 10(SO_3HO) = 10(ZnOSO_3)$ $+ 49Zn + 10H$ erfolgt s. Ann. ch. phys. [4] 3, 319 u. Jahresber. 1864, 8. F

und die Entwicklungsflasche in kaltes Wasser zu setzen, um eine zu starke Temperaturerhöhung zu vermeiden. Schlieslich muss man, wenn man alle gebildete Jodwasserstoffsäure gewinnen will, auf dem Sandbade, nicht auf freiem Feuer, erhitzen. (Bull. soc. chim. 11, 125 Fevr. 1869).

Einwirkung des Phosphorsulfochlorids auf die Alkohole. Von Chevrier. — Der Verf. hat die Versuche von Cloëz (s. Jahresber. 1847—48, 695) wiederholt und weiter fortgesetzt. Das Phosphorsulfochlorid wirkt auf Methyl- und Aethylalkohol sehr energisch, auf die höheren Alkohole wie z. B auf Amylalkohol etwas weniger lebhaft ein. In allen Fällen entsteht eine Sulfophosphorsäure, ein Alkoholchlorid und Salzsäure.

1. *Aethylalkohol.* Die Reaction verläuft im Wesentlichen nach der Gleichung

$$PSCl_3 + 3\,(C_2H_5HO) = (C_2H_5)\,H_2PSO_3 + 2C_2H_5Cl + HCl$$

jedoch scheidet sich immer etwas Schwefel ab und es bildet sich eine kleine Menge von Aethylphosphorsäure. Die *Aethylsulfoxyphosphorsäure* ist ein öliges Liquidum, schwerer als Wasser, unlöslich darin, von ekelhaftem Geruch und nicht destillirbar. Auf Natriumäthylat wirkt das Sulfochlorid sehr energisch ein und liefert den von Cloëz entdeckten Aether

$$PSCl_3 + 3(C_2H_5NaO) = (C_2H_5)_3PSO_3 + 3NaCl.$$

Der *Aethylsulfoxyphosphorsäure-Aether* ist ein farbloses, in Wasser unlösliches, nach faulen Rüben riechendes, nur mit Wasserdämpfen destillirbares Oel.

2. *Amylalkohol.* Die bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam erfolgende Einwirkung kann durch Schütteln und Erwärmen im Wasserbade beschleunigt werden. Um die *Amylsulfoxyphosphorsäure* rein zu erhalten, wird die Masse zur Austreibung des Chloramyls auf 105° erhitzt, dann in Alkohol gelöst und vom abgeschiedenen Schwefel filtrirt. Man erhält so eine ölige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und leichter als dieses, löslich in Alkohol, welche sich bei der Destillation von ungefähr 145° an zersetzt, aber im Dampfstrom leicht destillirt werden kann. Die Alkalisalze und das Barytsalz dieser Säure sind in Wasser leicht löslich und fettig anzufühlen, das Kupfersalz ist grünlich blau. Auf Wasser geworfen, rotiren die Salze ähnlich wie Campfer.

Auf Natriumamylat wirkt das Sulfochlorid sehr energisch ein. Behandelt man das Product mit Wasser, so sammelt sich an der Oberfläche eine ölige Flüssigkeit an. Diese ist der *Amylsulfoxyphosphorsäure-Amyläther* $(C_5H_{11})_3PSO_3$. Er ist farblos, färbt sich beim Aufbewahren aber schwach grünlich, destillirt im Dampfstrom ohne Zersetzung und hat bei 12° das spec. Gewicht 0,849. Sein Brechungsindex ist für die gelbe Natriumlinie = 1,42. (Compt. rend. 68, 924.)

Ueber die Entstehung von Phenolen beim Behandeln des Camphers mit Chlorzink. Von Alph. Rommier. — Der Verf. hat die Angaben von Fittig, Köbrich und Jilke und von Lippmann und Longuinine, dass sich beim Destilliren des Camphers über Chlorzink eine Anzahl von Benzolkohlenwasserstoffen gleichzeitig bilden, bestätigt gefunden. Aus 2 Kilo Campfer erhielt der Verf. nach viermaliger Destillation über geschmolzenem Chlorzink 700 Grm. eines zwischen 140—240° siedenden Oeles, von dem kaum der zehnte Theil annähernd den Siedepunct des Cymols besass. Der Verf. hat ausserdem aber gefunden, dass dieses Oel an Kalilauge ein phenolartiges Product abgiebt. Salzsäure schied aus der alkalischen Lösung ein Oel (etwa 40 Grm.) ab, von dem bei der Destillation im Kohlensäurestrom eine kleine Menge unter 200°, das Uebrige etwas über 200° überging. Die Analyse ergab Zahlen, welche annähernd für die Formel des

Cresols C_7H_8O passten. Beim Erhitzen mit Oxalsäure und Schwefelsäure lieferte dieses Phenol Rosolsäure. (Compt. rend. 68, 930).

Ueber die Nichtfällbarkeit des Mangans durch Schwefelammonium bei Gegenwart einiger organischer Ammoniaksalze. Von Prof How. — Setzt man zu einer Manganchlorürlösung eine grosse Menge Oxalsäure, dann rasch überschüssiges Ammoniak und etwas Schwefelammonium, so fällt kein Schwefelmangan, sondern es scheiden sich nach einiger Zeit die charakteristischen Nadeln des oxalsauren Mangans aus. Setzt man zu der Manganchlorürlösung successive Chlorammonium, oxalsaures Ammoniak und Schwefelammonium, so fällt nach kurzer Zeit ein Gemenge von Schwefelmangan mit oxalsaurem Mangan. Wenn oxalsaures Mangan in verdünnter Salzsäure gelöst und successive Oxalsäure, Ammoniak und Schwefelammonium hinzugesetzt wird, entsteht kein Niederschlag und beim Stehen scheiden sich Krystalle — wahrscheinlich des von Gerhardt erwähnten Doppelsalzes — ab. Wird Weinsäure oder Citronensäure durch Erwärmen in einer Manganchlorürlösung aufgelöst und darauf Ammoniak und Schwefelammonium hinzugesetzt, so entsteht auch nach 24stündigem Stehen kein Niederschlag. Die anderen Metalle der Schwefelammonium-Gruppe werden unter gleichen Verhältnissen sofort oder nach kurzer Zeit als Schwefelmetalle gefällt. (Chem. News 19, 137).

Untersuchungen über die Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung des Emetins. Von J. Lefort. — Als beste Methode zur Darstellung des Emetins empfiehlt der Verf. folgende: Das Ipecacuanha-Pulver wird zuerst mit Alkohol von 86°, dann mit Alkohol von 56° ausgezogen und die vereinigten Auszüge im Wasserbade zur Syrupconsistenz verdunstet. Den Rückstand übergiesst man mit concentrirter Kalilauge (2 Th. Kalihydrat in wenig Wasser gelöst auf 100 Th. des angewandten Pulvers) und mit einem dem Gemenge gleichen Volumen Chloroform. Dieses Mischen muss in einem Kolben geschehen, der ganz davon angefüllt wird und gut verkorkt werden kann, denn das Emetin zieht in alkalischer Lösung sehr begierig Sauerstoff aus der Luft an. Man schüttelt stark und lässt das Ganze mehrere Tage stehen, damit das Chloroform sich absetzen kann, hebt dieses mit einer Pipette heraus und wiederholt dieselbe Operation mit einer neuen Menge von Chloroform. Beim Abdestilliren des Chloroforms bleibt ein braunes Gemenge von Emetin mit einem Harz zurück, aus welchem man das Emetin mit einer schwachen Säure auszieht und durch nicht überschüssiges Ammoniak wieder abscheidet. Man erhält so ein voluminöses grauliches Pulver, welches nach dem Auswaschen mit destillirtem Wasser, zur Entfernung der letzten Spuren von Harz, mit Aether gewaschen wird. Das reine Emetin ist nach dem Trocknen unter 50° ein weissliches, sehr leichtes Pulver ohne Geruch und von bitterem Geschmack. Es schmilzt bei 70° zu einer braunen durchsichtigen Flüssigkeit. An der Luft färbt es sich schwach braun. Wasser von 15° löst nur $^1/_{1000}$ seines Gewichtes Emetin, nimmt davon aber alkalische Reaction an, Alkohol und Chloroform lösen es in jedem Verhältniss. Beim Verdunsten dieser Lösungen krystallisirt es nie. In Aether und fetten Oelen ist es sehr wenig löslich. Kaustische Alkalien lösen es sehr leicht, Ammoniak weniger leicht. Mit Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Essigsäure liefert es unkrystallinische, in Wasser sehr leicht lösliche Salze. Mit Salpetersäure giebt es ein in Wasser wenig (in 100 Th.) lösliches Salz, welches anfänglich sehr voluminös ist, sich aber bald in eine braune, in Wasser leicht lösliche, nicht krystallisirbare Masse verwandelt. Gerbsäure fällt das Alkaloid aus seinen wässerigen, alkoholischen und Salzlösungen. Eine Lösung von Jod in Jodkalium liefert in Wasser wenig lösliche Verbindungen. Durch Sublimat und Kaliumquecksilberjodid werden weisse, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Niederschläge erzeugt. Mit Platinchlorid bildet das Emetin ein hell-

gelbes, in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliches Salz. Die Base wird gleichfalls durch Phosphormolybdänsäure und durch basisch essigsaures Blei aus ihren Salzlösungen gefällt. Der Verf. hat im schwefelsauren und salzsauren Salz den Gehalt an Säure bestimmt und zieht daraus den Schluss, dass die Formel von Pelletier und Dumas verdoppelt und $C_{30}H_{14}N_2O_8$ geschrieben werden muss. (J. pharm. 9, 241.)

Ueber die Carbylamine[1]. Von A. Gautier. — 1. *Polymerisirung der Carbylamine.* Wird das Methyl- oder Aethylcarbylamin lange auf 190° erhitzt, so verändern sich die beiden Verbindungen dem Anschein nach nicht, sie färben sich kaum und beim Oeffnen der Röhren entweicht kein Gas. Destillirt man, so geht der grösste Theil bei den bekannten Siedepuncten über, aber es bleibt nach dem Abdestilliren der unveränderten Körper regelmässig eine ölige Flüssigkeit zurück, die beim Versuch, sie zu destilliren, mit Heftigkeit explodirt. Der Verf. nimmt an, dass diese Flüssigkeiten Polymere der Carbylamine seien.

2. *Butylcarbylamine.* 2 Th. Jodbutyl (Siedep. 118—121°) aus Gährungsbutylalkohol wurden mit 3 Th. trocknem Cyansilber am Rückflusskühler im Oelbade auf 130° erhitzt. Nach 1½ Stunden ungefähr färbt sich die Masse gelb, wird breiförmig und entwickelt ein Gemenge von Butylen und Blausäure. Jetzt muss die Operation unterbrochen werden, weil sonst Bräunung und ein beträchtlicher Verlust an Carbylamin eintritt. Das mit Jodsilber gemengte Doppelsalz $CNC_4H_9, CNAg$ ist sehr zähe und erhärtet nur langsam. Man fügt Wasser und Cyankalium hinzu, wodurch es sich erhitzt und unreines Butylcarbylamin abscheidet. Dieses siedet bei 113—122°. Hat man sehr reines Jodbutyl angewandt, so geht die grösste Menge zwischen 114 und 117° über. Es ist farblos, fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, von widerlichem Geruch, hat bei + 4° das spec. Gewicht 0,7873, wird bei — 66° nicht fest, sondern nur breiförmig und opalisirend und erlangt seine Durchsichtigkeit erst bei — 35° wieder. Wasser und Mineralsäuren wirken weniger energisch darauf ein, als auf die Methyl- und Aethylverbindung; verwandeln es aber in Ameisensäure und Butylamin. Um diese Zersetzung auszuführen, wurde es mit salzsäurehaltigem Wasser einige Stunden auf 160° erhitzt, die erkaltete Lösung mit Kali gesättigt, destillirt, das Destillat in Salzsäure aufgefangen, die salzsaure Lösung verdunstet und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. Es war darin vollständig löslich und durch Zusatz von Platinchlorid zu dieser Lösung wurde ein Doppelsalz erhalten, welches nahezu den von der Formel $(C_4H_9H_2N, HCl)_2 PtCl_4$ verlangten Platingehalt hatte. (Bull soc. chim. 11, 211.)

Ueber die Anwendung der Alkalijodüre als Reductionsmittel[2]. Von M. Berthelot. — Es ist dem Verf. gelungen, durch die Anwendung von Jodkalium *allein* Aethylen- und Propylenbromür in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe zu verwandeln, aber das Jodkalium gestattet keine so weit gehende und so vollständige Reductionen, wie die Jodwasserstoffsäure, es wirkt auf Monobrombenzol bei 275° und auf Eisessig selbst bei 360° nicht ein. Auch Jodammonium, in grossem Ueberschuss angewandt, bewirkt bei ungefähr 360° noch keine Reduction der Essigsäure oder des Phenols, wiewohl bei dieser Temperatur das Salz sich schon im Zustande theilweiser Dissociation befindet. Es folgt daraus, dass die Beständigkeit der Jodwasserstoffsäure erhöht wird durch die Gegenwart eines Körpers, der mit

1) Der Verf. theilt im Zusammenhange in dieser Abhandlung seine neueren Versuche über diesen Gegenstand mit. Ueber die meisten derselben haben wir schon früher berichtet (s. diese Zeitschr. N. F. 4, 487, 675 u. 704, N. F. 5, 127) und wir theilen deshalb nur die bisher nicht publicirten Beobachtungen des Verfassers mit. F.

2) Vergl. Swarts, diese Zeitschr N. F. 4, 257.

ihr bei der Versuchstemperatur oder bei einer niedrigeren Temperatur eine bestimmte Verbindung zu bilden vermag. — Das freie Jod selbst bewirkt beim Erhitzen mit gewissen organischen Verbindungen Reduction, was der Verf. durch die vorherige Bildung von Jodwasserstoffsäure auf Kosten des Wasserstoffs eines Theils der organischen Verbindungen erklärt.

(Bull. soc. chim. 11, 209.)

Beobachtungen über die Anwendung des Thalliumoxyduls zum Nachweis von Ozon. Von Lamy. — Schönbein hat ein mit Thalliumoxydul befeuchtetes Papier als sehr feines Reagenz auf Ozon empfohlen. Die an sehr verschiedenen Orten gemachten Beobachtungen des Verfassers ergeben

1. dass das Thalliumoxydul sich auch ohne den Einfluss von Luft oder Ozon bräunen kann;

2. dass die Empfindlichkeit des Thalliumpapiers von der Concentration der zu seiner Bereitung benutzten Lösungen und davon abhängt, ob das darin enthaltene Oxydul mehr oder weniger Kohlensäure angezogen hat;

3. dass das Thalliumpapier frisch bereitet empfindlicher gegen Ozon ist, als Jodkaliumstärke-Papier;

4. dass die mehr oder weniger dunkle Färbung des Thalliumpapiers nur dann ein sicheres Zeichen für Ozon ist, wenn dieses Papier Guajactinctur bläut;

5. dass unter dieser Bedingung das Thalliumpapier sicher und schnell die Gegenwart von Ozon selbst in einer an salpetriger Säure reichen Atmosphäre anzeigt, dass aber die Anwendung desselben auf die Constatirung des Ozons beschränkt zu sein scheint und dasselbe nicht als ein Maass für den höheren oder geringeren Grad von Activität des Sauerstoffs benutzt werden kann. (Bull. soc. chim. 11, 210.)

Ueber die Bestimmung des ganzen Kohlenstoffgehalts im Eisen. Von Arthur H. Elliott. — Eine abgewogene Menge (2—2,5 Grm.) des gepulverten Eisens wird etwa 10 Minuten mit 50 Cc. einer Lösung von Kupfervitriol, die 1 Th. krystallisirtes Salz in 5 Th. Wasser enthält, gelinde erwärmt. Das Eisen wird gelöst, Kupfer und Kohlenstoff scheiden sich ab. Kupfervitriol ist dem Kupferchlorid vorzuziehen, weil die Lösung keine freie Säure enthält, durch welche, wenn sie vorhanden ist, eine Entwicklung von Kohlenwasserstoffen und ein Verlust von Kohlenstoff bewirkt wird. Darauf fügt man 20 Cc. einer Lösung von Kupferchloridlösung hinzu, die 1 Th. Salz in 2 Th. Wasser enthält, und erwärmt so lange bei einer dem Siedepuncte nahen Temperatur, bis das ausgeschiedene Kupfer gelöst ist. Die abgeschiedene Kohle wird auf einem kleinen mit Glasstücken und unten mit ausgeglühtem Asbest verstopften Trichter gesammelt und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Um den Kohlenstoff in Kohlensäure zu verwandeln, bringt man den Trichterinhalt mit möglichst wenig Wasser in eine mit verschliessbarem Trichterrohr und Gasleitungsröhre versehene Kochflasche, fügt 3 Grm. Chromsäure hinzu und verbindet die Flasche hintereinander mit einer Waschflasche mit Schwefelsäure, einer U-förmigen Röhre, die mit Schwefelsäure befeuchteten Bimstein enthält, und einer gewogenen Röhre mit Natronkalk und schliesslich einer kleinen Röhre, die wieder mit Schwefelsäure befeuchteten Bimstein enthält. Darauf fügt man durch die Trichterröhre 30 Cc. conc. Schwefelsäure unter Umschütteln hinzu und erwärmt langsam bis der Inhalt siedet, lässt etwa 1 Minute kochen, verbindet dann das obere Ende der Trichterröhre mit einer Natronkalkröhre, entfernt die Flamme und saugt mit einem Asspirator einen langsamen Strom Luft durch den ganzen Apparat. (Chem. Soc. J. 7, 182.)

Ueber die Reductionsproducte des Mononitroazoxybenzols.

Von G. A. Schmidt[1]).

Vor einigen Jahren habe ich in einer vorläufigen Mittheilung (Bull. de l'Acad. de St. Petersb. 5, 44 u. Jahresb. f. Chem. 1861) zwei Basen beschrieben, die durch Reduction des *Mononitroazoxybenzols* mittelst alkoholischen Schwefelammoniums neben Anilin erhalten wurden. Einer eingehenderen Untersuchung war von mir nur die eine derselben, nämlich die in Wasser leicht lösliche, unterworfen worden; die andere, in Wasser schwer lösliche, hatte ich zur Zeit noch fast gar nicht untersucht und deshalb auch für die erstere noch keine Formel aufstellen können.

Unterdessen hat Alexejeff[2]) die Ansicht ausgesprochen, dass meine leicht lösliche Base nichts Anderes sei als Hofmann's *β Phenylendiamin.* In der That, bei directem Vergleich derselben mit aus Nitranilin dargestelltem βPhenylendiamin habe ich diese Ansicht vollkommen bestätigt gefunden.

Bei Wiederaufnahme meiner früheren Versuche, mit etwas abgeändertem Reductionsverfahren, habe ich gefunden, dass die Reduction des Nitroazoxybenzols ziemlich complicirt verläuft.

Anilin und βPhenylendiamin sind nur die Endproducte der Reduction; zuerst bildet sich, neben wenig *Amidoazoxybenzol*, hauptsächlich ein Product von der Zusammensetzung $C_{12}H_{11}N_3$, welches identisch ist mit dem *Amidodiphenylimid* von Martius und Griess (*Amidoazobenzol* — Kekulé) und welches bei weiterer Einwirkung des Reductionsmittels in Anilin und βPhenylendiamin zerfällt.

Die *schwerlösliche Base*, die ich früher neben Anilin und βPhenylendiamin erhielt, ist das *Amidoazoxybenzol.*

Schwache Reductionsmittel (Schwefelammon) sind ohne Einwirkung auf dasselbe, Zinn und HCl führen es ebenfalls in Anilin und βPhenylendiamin über. Aus diesem Verhalten erklärt sich, weshalb ich, wie in meiner ersten Mittheilung angeführt, bei Anwendung von Schwefelammonium immer neben den beiden letzteren Basen Amidoazoxybenzol erhielt, während mit Zink und HCl das Product nur aus Anilin und βPhenylendiamin bestand.

Ich verfahre jetzt bei der Reduction folgendermassen.

1 Theil Nitroazoxybenzol wird mit 10 Th. starkem Alkohol zum Sieden erhitzt, und allmälig, unter fortwährendem Sieden, mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Schwefelammonium versetzt. Dieses darf nur in ganz kleinen Antheilen (2—3 Cc.) zugesetzt werden und muss mit dem Zersetzen einer neuen Quantität gewartet werden bis der Geruch des früher zugesetzten verschwunden ist. Auf

1) Aus den Berichten der russ. chem. Gesellsch. vom Verf. mitgetheilt.

2) Alexejeff, „Ueber die Azoverbindungen", — Monographie in russischer Sprache.

diese Weise wird fortgefahren bis alles Nitroazoxybenzol gelöst ist und beim Erkalten einer herausgenommenen Probe keines mehr auskrystallisirt.

Es lässt sich so die Bildung von Anilin und βPhenylendiamin fast vollständig vermeiden. Aus der vom ausgeschiedenen Schwefel abgegossenen Flüssigkeit erhält man nach dem Abdestilliren des grössten Theiles des Alkohols und Versetzen mit etwas Wasser, eine gelbe blätterige Krystallisation eines Gemenges von Amidoazobenzol und Amidoazoxybenzol. Die Trennung und Reinigung dieser beiden Körper geschieht zweckmässig in Form der salzsauren Verbindungen, von denen die der ersten Base in verdünntem Weingeist schwerlöslich, die der zweiten viel leichter löslich ist.

Das Rohproduct mit schwachem Weingeist und überschüssiger Salzsäure übergossen, giebt einen rothbraunen Krystallbrei, welcher zum Sieden erhitzt sich theilweise löst, grösstentheils aber ungelöst bleibt. Das Ganze auf ein Plantamour'sches Filter gebracht, giebt ein dunkelroth gefärbtes Filtrat, aus welchem beim Erkalten zuerst eine geringe Quantität salzsaures Amidoazobenzol in charakteristischen stahlblauen Nadeln herauskrystallisirt. Wird die Lösung jetzt abermals durch ein Plantamour'sches Filter gelassen, so erhält man aus dem Filtrat fast reines salzsaures *Amidoazoxybenzol* in rosenroth gefärbten, blätterigen Krystallen.

Die vereinigten Rückstände auf den Filtern, wiederholt mit salzsäurehaltigem, schwachem Weingeist ausgekocht und daranf aus 50proc. angesäuertem Weingeist, oder aus sehr verdünnter wässeriger Salzsäure umkrystallisirt, geben reines *salzsaures Amidoazobenzol* in dunkelviolettblauen, metallisch glänzenden Blättchen oder Nadeln.

Dieselben werden schon von reinem Wasser unter Gelbfärbung zersetzt. Mit NH_3 übergossen und aus schwachem Weingeist umkrystallisirt, erhält man daraus goldgelbe, in Wasser, selbst bei Siedehitze, fast unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche, rhombische Krystallblättchen.

Sie schmelzen bei 127,4° (corr.) und lassen sich unzersetzt destilliren. Die Salze, mit Ausnahme des salpetersauren, sind sehr schwerlöslich und meist roth gefärbt. Die C- und H-Bestimmung entsprach der Formel[1]: $C_{12}H_9(NH_2)N_2$. Die alkoholische Lösung dieser Base, mit *salpetersaurem Silber* versetzt, giebt eine in goldgelben Blättchen krystallisirende Verbindung, welche 20,18 Proc. Ag enthält. Die von M. und Gr. (l. c.) beschriebene Silberverbindung des Amidoazobenzols $2(C_{12}H_{11}N_3)AgHO$ erfordert 20,8 Proc. Ag.

Platinchlorid giebt in der salzsauren Lösung der Base einen rothbraunen, krystallinischen Niederschlag.

1)

		berechnet	gefunden
C_{12}	144	73,09	72,68
H_{11}	11	5,58	5,73
N_3	42	22,33	—
	197	100,00	

Mit Ausnahme des Schmelzpunctes stimmen alle Eigenschaften dieser Base mit denen des Amidoazobenzols überein. Nach Martius und Griess schmilzt das Letztere bei 130°. Ungeachtet wiederholter Reinigung meiner Base durch Umkrystallisiren derselben, sowie der salzsauren Verbindung, blieb der Schmelzpunct constant bei 127,4°. — Zum directen Vergleich habe ich deshalb nach Gr. und M. Angabe aus Anilin und N_2O_3 Amidoazobenzol dargestellt; dasselbe erwies sich als vollkommen identisch mit dem aus Nitroazoxybenzol erhaltenen und schmolz ebenfalls bei 127,4° C.

Amidoazoxybenzol. Das oben erwähnte, in rosenrothen Blättchen krystallisirende rohe salzsaure Amidoazoxybenzol lässt sich durch wiederholte Krystallisation von hartnäckig anhängenden Spuren salzsauren Amidoazobenzols, nicht reinigen. Dieses geschieht leicht, wenn man die heisse Lösung desselben in möglichst wenig, mit HCl angesäuertem Wasser einige Augenblicke mit etwas granulirtem Zinn schüttelt. Es tritt sehr bald Entfärbung ein; die Lösung wird alsdann rasch vom überschüssigen Zinn abgegossen, widrigenfalls durch weitergehende Reduction erhebliche Verlust an Amidoazoxybenzol erlitten werden kann. Beim Erkalten krystallisirt reines *salzsaures Amidoazoxybenzol* in farblosen, silberglänzenden Blättchen. Von reinem Wasser wird dasselbe, wie das salzsaure Amidoazobenzol unter Gelbfärbung zersetzt, in kalter, sehr verdünnter Salzsäure ist es wenig löslich, viel leichter in kochender; in angesäuertem Alkohol löst es sich leichter als in wässeriger Salzsäure. Beim Erhitzen entweicht schon bei 100° Salzsäure. Die Chlorbestimmung ergab 13,98 Proc. Cl; die Formel: $C_{12}H_9(NH_2)N_2O.HCl$ erfordert 14,23 Proc. Cl.

Aus dieser salzsauren Verbindung wird die freie Base durch Ammoniak abgeschieden; nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist, erhält man sie leicht in grossen, rhombischen, tafelförmigen, spröden Krystallen von etwas blasserem Gelb als das Amidoazobenzol. Dieselben sind in kaltem Wasser fast unlöslich, wenig löslich in kochendem, leicht löslich in starkem Alkohol, in Aether und Benzol.

Das Amidoazoxybenzol schmilzt bei 138,5° (uncorr.), bei weiterem Erhitzen fängt es bei etwa 200° an sich zu zersetzen. Es destillirt ein braunes Oel über, in dem sich mit Sicherheit Anilin, *Amidoazobenzol* und Wasser nachweisen liessen. Es entweicht Stickstoff und hinterbleibt etwas lockere, blasige Kohle. Die Verbrennung führte zu der Formel $C_{12}H_9(NH_2)N_2O$.[1])

Die *Salze* des Amidoazoxybenzols sind farblos, gut krystallisirt und meist schwerlöslich, besonders das schwefelsaure.

1)

			berechnet	gefunden
C_{12}	=	144	67,60	67,23
H_{11}	=	11	5,16	5,37
N_3	=	42	19,71	19,70
O	=	16	7,53	—
		213	100,00	

Platinchlorid giebt in der Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes einen gelben, undeutlich krystallinischen, in Wasser und Alkohol schwerlöslichen Niederschlag, welcher 23,05 Proc. Pt enthält. Die Formel $2(C_{12}H_9(NH_2)N_2O.HCl)PtCl_4$ erfordert 23,59 Proc. Pt.

Salpetersaures Silber giebt in der alkoholischen Lösung des Amidoazoxybenzols einen aus langen, feinen, strohgelben Nadeln bestehenden Niederschlag.

Es ist mir bis jetzt nicht gelungen das Amidoazoxybenzol in Amidoazobenzol überzuführen. Wie schon erwähnt, wirkt Schwefelammonium nicht darauf ein, Zinn und Salzsäure reduciren es zu Anilin und β Phenylendiamin.

Es wurde von mir bisher nur die Reduction des Nitroazoxybenzols vermittelst Schwefelammonium einem genaueren Studium unterworfen; es ist möglich, dass andere Reductionsmittel verschieden wirken. So viel ich aber auch die Reductionsbedingungen mit Schwefelammonium abänderte, gelang es mir nicht nur *ein* Product zu erhalten; stets bildete sich Amidoazoxybenzol neben Amidoazobenzol in dem Verhältniss wie 1 : 2. An Schwefel schieden sich dabei gegen 47 Proc. vom angewandten Nitrokörper aus. Es lässt sich die Reaction vielleicht durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$3C_{12}H_9(NO_2)N_2O + 11H_2S = 2C_{12}H_9(NH_2)N_2 + C_{12}H_9(NH_2)N_2O + 8H_2O + 11S.$$

Die Gewinnung des Amidoazobenzols aus Nitroazoxybenzol liess mich fast mit Bestimmtheit annehmen, dass es gelingen müsse, das erstere aus dem Mononitroazobenzol zu erhalten und somit den Beweis für den Zusammenhang der Diazoverbindungen mit den Azoverbindungen zu liefern, eine Vermuthung, welche schon Kekulé vor einiger Zeit ausgesprochen hat. Obgleich Kekulé's in dieser Richtung angestellte Versuche (diese Zeitschr. N. F. 2, 692) erfolglos blieben und er überhaupt diesen Weg der Beweisführung, wegen Möglichkeit von Isomeren, für unzulänglich hält, habe ich dennoch das Mononitroazobenzol, nach dem oben für das Nitroazoxybenzol beschriebenen Verfahren, der Reduction unterworfen. Nach einigen vorläufigen Versuchen zu urtheilen, scheint sich dabei in der That, neben einer geringen Menge anderer Producte, hauptsächlich dasselbe Amidoderivat zu bilden, welches ich aus dem nitrirten Azoxybenzol erhalten habe. Die weitere Untersuchung über diesen Gegenstand behalte ich mir vor.

St. Petersburg, April 1869.
Universitätslaboratorium.

Ueber das Trinitroazoxybenzol.[1]

Von G. A. Schmidt.

Von den Nitroderivaten des Azoxybenzols war bisher nur das Mononitroazoxybenzol mit seinem Isomeren, dem von Zinin dargestellten Isonitroazoxybenzol, bekannt. Durch Einwirkung eines Gemisches von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure habe ich ein Trinitroproduct $C_{12}H_7(NO_2)_3N_2O$ erhalten. Es wurde wie folgt dargestellt.

20 Grm. Azoxybenzol wurden in einem Kolben mit einer Mischung von 200 Grm. NHO_3 (spec. Gew. 1,50) und 100 Grm. SH_2O_4 (1,80) übergossen. Das Azoxybenzol löste sich unter beträchtlicher Erwärwärmung, ohne Ausscheidung rother Dämpfe. Die Lösung sofort in viel Wasser gegossen, giebt eine hellgelbe, durch harzige Substanz zusammengekittete, krystallinische Masse. Dieselbe wurde mit etwas Wasser verrieben, auf ein Filter gebracht, gewaschen, getrocknet und zur Reinigung von der harzigen Materie wiederholt mit Aether ausgezogen, bis derselbe sich nur noch blass gelb färbt.

So bearbeitet bildet das *Trinitroazoxybenzol* ein undeutlich krystallinisches, dem rohen Mononitroazoxybenzol sehr ähnlich sehendes, gelbes Pulver. Dasselbe ist in H_2O unlöslich, in Alkohol und Aether sehr schwer löslich, leicht löslich in Benzol; am besten lässt es sich aus Salpetersäure (von 1,38 spec. Gew.) umkrystallisiren. Es löst sich darin beim Sieden ziemlich bedeutend und scheidet sich beim Erkalten in, schon mit blossem Auge wahrnehmbaren, nadelförmigen Krystallen aus, welche in Masse den Schwefelblumen täuschend ähnlich sehen.

Es schmilzt bei 152°, erstarrt bei 140° krystallinisch, verpufft bei stärkerem Erhitzen ziemlich heftig unter Hinterlassung von wenig Kohle. Wird es vorsichtig etwas über seinen Schmelzpunct erhitzt, so krystallisirt es beim Erkalten nicht, sondern erstarrt zu einem durchsichtigen, gelben Glase, welches bei abermaligem Erhitzen bis fast zum Schmelzpunct plötzlich krystallinisch wird. Formel $C_{12}H_7N_5O_7$ [2]).

Die vom Aether gelöste harzige Substanz bildet ungefähr den 6. Theil des Rohproductes. Sie enthält vielleicht Binitroazoxybenzol oder isomere Körper, worüber ich mir die weitere Untersuchung vorbehalte.

St. Petersburg, April 1869.
Universitätslaboratorium.

1) Aus den Berichten der russ. chem. Gesellsch. vom Verf. mitgetheilt.

2)

		berechnet	gefunden
C_{12}	= 144	43,23	43,10
H_7	= 7	2,10	2,27
N_5	= 70	21,02	21,37
O_7	= 112	33,65	—
	333	100,00	

Chemische Untersuchung des orientalischen Jargons.

Von David Forbes.

(Chem. News 19, 277, June 11, 1869.)

Der Verf. hat Fragmente eines ganz farblosen Jargonkrystalls, welcher die von Sorby (diese Zeitschr. N. F. 5, 221) beobachteten Streifen mit grosser Deutlichkeit zeigte, chemisch untersucht. Das Mineral wurde nach der Methode von Berzelius mit kohlensaurem Natron unter Zusatz von etwas Natronhydrat aufgeschlossen und die Masse so lange mit kaltem Wasser behandelt, bis alle Kieselsäure entfernt war. Es blieb ein weisser, in Salzsäure vollständig löslicher Rückstand, der nach dem Verdunsten der salzsauren Lösung und Wiederauflösen in salzsäurehaltigem Wasser keine Spur von Kieselsäure hinterliess. Die salzsaure Lösung war gelb gefärbt und enthielt demnach offenbar Eisen. Sie wurde wieder verdunstet und da nach Berzelius das Zirkonchlorid unlöslich in concentrirter Salzsäure ist, der Rückstand so oft mit kalter Salzsäure von 1,138 spec. Gewicht ausgezogen, bis die Säure nicht die geringste gelbe Färbung mehr annahm. Es blieb ein schneeweisses, krystallinisches, in Wasser vollständig und ohne Farbe lösliches Chlorid zurück. Aus der Lösung desselben fällte Ammoniak eine flockige, ziemlich schwere Erde, welche nach dem Glühen vollständig weiss war und wachsartig aussah. Das Gewicht derselben betrug 46,12 Proc. von dem des angewandten Minerals. Diese Erde wurde von Sorby optisch untersucht. Sie gab keine Spur der characteristischen Jargoniumlinien und war demnach reine Zirkonerde. Die gelbe salzsaure Lösung enthielt ausser Eisenchlorid noch eine beträchtliche Menge einer Erde. Um die Trennung nach Berzelius mit Weinsäure und Schwefelammonium zu bewirken, wurde die Lösung zuerst mit Ammoniak übersättigt, wodurch ein schwach gelblicher flockiger Niederschlag erzeugt wurde, dann wurde Weinsäure im Ueberschuss zugesetzt. Der grössere Theil des Niederschlags löste sich sofort, ein Theil aber blieb selbst beim Erwärmen ungelöst. Dieser wurde mit siedendem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Das Gewicht desselben betrug 7,64 Proc. von dem des Minerals. Diese Erde unterscheidet sich wesentlich von der Zirkonerde, sie bildet nach dem Glühen keine wachsartige Klumpen, sondern ein weisses, mehlartiges, dem Anschein nach nicht sehr schweres Pulver. Nach Sorby giebt diese Erde das Jargoniumspectrum mit grosser Intensität und sie ist demnach wahrscheinlich reine Jargonerde. — Die davon abfiltrirte weinsaure Lösung blieb auf Zusatz von Ammoniak klar und gab mit Schwefelammonium erst nach einigen Tagen einen Niederschlag von Schwefeleisen. Das Filtrat davon wurde zur Trockne verdunstet und der Rückstand in einem Platintiegel weiss gebrannt. Es blieb eine weisse Erde mit einem schwachen Stich ins Graue, deren Gewicht 12,52 Proc. des Minerals ausmachte. Sorby glaubt in Folge einer optischen Untersuchung, dass diese Erde eine

grosse Menge von Jargonerde mit einer Spur von Zirkonerde enthalte, hält es aber für möglich, dass sie auch aus einer dritten neuen Erde bestehe, weil ihr Verhalten in der Boraxperle ein anderes als das der Zirkonerde ist.

Ueber die Milchsäure aus βJodpropionsäure.

Von N. Socoloff.

(Ann. Ch. Pharm. 150, 167.)

Verf. hat gefunden, dass bei Einwirkung von Silberoxyd auf β Jodpropionsäure eine Säure von der Zusammensetzung der *Milchsäure* entsteht. Die wässerige Lösung der β Jodpropionsäure wurde einige Zeit mit einem geringen Ueberschuss von feuchtem Silberoxyd gekocht, aus dem Filtrat vom Jodsilber das gelöste Silber durch Salzsäure genau ausgefällt und das Filtrat vom Chlorsilber mit frisch gefälltem Zinkcarbonat, schliesslich mit Zinkoxyd behandelt; selbst ein Ueberschuss des letzteren hebt die saure Reaction der Flüssigkeit nicht auf. Die Lösung der Zinksalze wurde stark eingedampft; beim Erkalten bildete sich eine geringe Menge nadelförmiger Krystalle, die in einem dicken, allmälig fest werdenden Syrup schwammen. Durch ein- oder mehrmaliges Auflösen der Zinksalze in heissem Wasser und Zusatz eines doppelten Volums starken Alkohols zu der wässrigen Lösung lässt das krystallisirte Zinksalz sich von dem amorphen trennen; ersteres hält Verf. für hydracrylsaures Zink.

Wird das amorphe Zinksalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die freie Säure mit Kalkmilch gesättigt, der Kalküberschuss mittelst Kohlensäure entfernt und die Lösung des Calciumsalzes stark eingedampft, so giebt dieselbe beim Stehen an der Luft ein amorphes Salz, welches nach einigen Tagen zu sehr dünnen, concentrisch gruppirten Krystallnadeln erstarrt. Dieses Salz wurde vielemal in kaltem Wasser gelöst und jedesmal ohne Erwärmen verdunstet; zuletzt krystallisirte es in über 2 Cm. langen, anscheinend rhombischen Krystallen, Combinationen des verticalen Prismas mit zwei Paaren verticaler Endflächen und dem horizontalen Prisma. Aus den letzten, gelb gefärbten Mutterlaugen erhält man die nämlichen Krystalle, wenn man die Nutterlauge mit 2—3 Volumen starken Weingeists in der Kälte versetzt, die Flüssigkeit von dem plötzlich entstehenden amorphen Niederschlag abfiltrirt und stehen lässt; die so abgeschiedenen grossen Krystalle enthalten indess stets Mutterlauge, und man erhält deshalb ein reineres Salz, wenn man die alkoholische Lösung stark umrührt, wodurch sich rascher kleine Krystalle abscheiden. Das Salz hat die Zusammensetzung $(C_3H_5O_3)_2Ca + 2H_2O$. Es ist an der Luft unveränderlich, verliert das Krystallwasser langsam, aber vollständig über Schwefelsäure, weit rascher im Vacuum über Schwefelsäure. Beim Erwärmen

backt es bei 50° zusammen, schmilzt dann und verliert weit unter 100° das Krystallwasser. Ein durch sehr langes Erhitzen auf 30 bis 40° ziemlich entwässertes Salz schmilzt auch bei 50° nicht; das trockene Salz verändert sich unter 140° nicht, schmilzt zwischen 140 und 145°, schwillt bei weiterem Erhitzen auf und zersetzt sich, indem es hauptsächlich nur Wasser verliert; die Wasserabgabe ist bei 190° rascher, das Salz färbt sich dabei gelb. Eine schwache Auflösung des wasserhaltigen Salzes zersetzt sich beim Kochen nicht, giebt nach demselben beim Verdunsten in der Kälte Krystalle. Verdampft man die Lösung im Wasserbad bis zur Syrupsconsistenz, so bleibt sie beim Erkalten amorph und krystallisirt nur ganz allmälig. Lösungen des amorphen und des vom Krystallwasser befreiten Salzes geben beim Verdunsten, selbst ohne Erwärmung, anfangs immer das amorphe Salz; Verf. hält letzteres für wasserfreies Salz, welches nur bei längerer Berührung mit Wasser in niedriger Temperatur Krystallwasser aufnehme. Bleibt das wasserfreie Salz einige Monate über Schwefelsäure stehen, so erlangt es die Eigenschaft, bei 100° wieder einen Gewichtsverlust zu erleiden, wie Verf. vermuthet, durch Uebergang in wasserhaltiges acrylsaures Salz; das wasserhaltige Salz erleidet diese Veränderung bei zweijährigem Aufbewahren nicht.

Ein dem Calciumsalz analog dargestelltes *Baryumsalz* wird ebenfalls anfangs amorph erhalten, verwandelt sich nach einigen Tagen in eine dichte krystallinische Masse. — Ein *Bleisalz* wurde dargestellt durch Zerlegung des ganz reinen Calciumsalzes mit Oxalsäure und Sättigen der freien Säure mit Bleicarbonat. Die Lösung gab beim Verdunsten über Schwefelsäure ein amorphes Salz, das auch nach mehrmaligem Lösen und Wiederverdunsten bei gewöhnlicher Temperatur amorph blieb, beim Aufbewahren an der Luft aber nach mehreren Monaten krystallinisch wurde. Die Lösung dieses krystallisirten Salzes liefert durch mehrmaliges Umkrystallisiren ohne Erwärmen ziemlich grosse, wenn auch schlecht ausgebildete tafelförmige Krystalle. Sie lösen sich leicht in kaltem Wasser, ziemlich leicht in warmem starkem Alkohol; letztere Lösung scheidet beim Erkalten fast die ganze Menge des Salzes aus, anfangs in dicken Tropfen, die allmälig krystallinisch erstarren; aus der kalten alkoholischen Lösung scheidet Aetherzusatz noch kleine Mengen ab, theils amorph, theils in dünnen sternförmig gruppirten Nadeln.

Nach den beschriebenen Salzen hält Verf. seine Säure für verschieden von den 3 bereits bekannten Säuren $C_3H_6O_3$, Milchsäure, Paramilchsäure und Methylglycolsäure. Verf. hält seine Säure für den *Aldehyd der Glycerinsäure*, oder was dasselbe ist, für einen Aldehyd des Glycerins, der aus letzterem durch Austritt von 2 At. Wasserstoff entstanden gedacht werden kann. Er schlägt vor, dieselbe *Glycerin-Aldehydsäure* zu nennen. Die Hydracrylsäure betrachtet Verf. als eines von den Anhydriden der Glycerin-Aldehydsäure, entstanden nach der Gleichung

$$4C_3H_6O_3 - H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Eine Bestätigung seiner Ansicht sieht Verf. darin, dass das Calciumsalz seiner Säure mit Calciumbisulfit sofort einen anscheinend aus amorphen kleinen Kugeln bestehenden Niederschlag giebt, und einen ähnlichen Niederschlag mit Natriumbisulfit.

Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers.

Von Adolf Lieben.

(Ann. Ch. Pharm. 150, 87 siehe d. Z. N. F. 5, 38.)

Zweite Abhandlung.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Aethylchloräther. Erhitzt man 1 Th. Aethylchloräther mit 8 Th. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 2 24—30 Stunden lang auf 140°, destillirt sodann das Prodnct, so geht zuerst ein schweres Oel, sodann ein wässeriges Destillat über, während eine kohlige, freies Jod enthaltende Substanz zurückbleibt. Das wässerige Destillat hat einen eigenthümlichen, reizenden Geruch, enthält Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff, freies Jod nnd mehrere Körper, die anf Zusatz von Kalilauge zu der jodhaltigen Flüssigkeit die Bildung von Jodoform veranlassen; Verf. vermnthet in letzteren ein Gemenge von Butyl-, vielleicht auch Aethylalkohol mit einem Aldehyd oder Keton, da er einen Körper nachweisen konnte, der mit Chlorcalcium eine krystallisirbare, durch Wasser zersetzbare Verbindung giebt, und einen andern, der Silberoxyd reducirt und sich mit Natrinmbisulfit verbindet. Das Hauptproduct der Reaction, die ölige Flüssigkeit, wird zuerst mit concentrirter Jodwasserstoffsäure geschüttelt, dann mit Wasser, mit alkalischem Wasser und schliesslich wieder mit Wasser gewaschen, dann über Chlorcalcinm getrocknet. Durch wiederholte fractionirte Destillation lässt sie sich zerlegen in bei 114 bis 122° siedendes *Jodbutyl* nnd in bei 65—78° siedendes *Jodäthyl.* Letzterem ist indess eine Chlorverbindnng von annähernd gleichem Siedepunct beigemengt, wahrscheinlich *Chlorbutyl.* Verf. hat dieses Chlorbutyl von dem Jodäthyl zu trennen gesucht, indem er die ganze unter 80° siedende Fraction mit etwas weniger als dem gleichen Gewicht Sublimat und dem $1\frac{1}{2}$—2 fachen Volum verdünnten Weingeistes gelind erwärmte. Dadurch wnrde das Jodäthyl in Chloräthyl übergeführt, welches leicht von einer bei etwa 66° siedenden Flüssigkeit zu trennen war, deren Zusammensetzung annähernd mit der Formel C_4H_9Cl übereinstimmte, die aber noch Spuren von Jod enthielt. Dass sie gleichwohl Chlorbutyl war, ergiebt sich daraus, dass sie bei 33 stündigem Erhitzen mit der sechsfachen Menge gesättigter Jodwasserstoffsäure anf 130° zerfällt in Chlorwasserstoff und in Jodbntyl, welches vollständig identisch ist mit dem direct aus Aethylchloräther dnrch Jodwasserstoff erhaltenen. — Verf. ist der Ansicht, dass die Bildung der Hauptprodncte, die bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Aethylchloräther entstehen, auszudrücken ist entweder durch die Gleichnngen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3.Cl\,Ae\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2HJ = C_2H_3.C.Ae.J + C_2H_5J + H_2O$$

Aethylchloräther Jodäthyl

$$C_2H_3.Cl.AeJ + HJ = C_2H_3.Cl.Ae.H + J_2 \qquad (A)$$
$$C_2H_4.Cl.Ae + HJ = C_2H_4.J.Ae + HCl$$

oder aber durch die Gleichungen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3.Cl.Ae\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2HJ = C_2H_3.Cl.Ae.J + C_2H_5J + H_2O$$
$$C_2H_3.Cl.Ae.J + HJ = C_2H_3.J.Ae.J + HCl \qquad (B)$$
$$C_2H_3.J.Ae.J + HJ = C_2H_3.H.Ae.J + J_2$$

Die durch die Gleichungen (A) ausgedrückten Vorgänge finden jedenfalls statt, indem Verf. nachgewiesen hat, dass stets Chlorbutyl entsteht, welches durch Jodwasserstoff in Jodbutyl übergeht. Es schliesst dies indessen die Annahme nicht aus, dass ein anderer Theil des Jodbutyls nach den Gleichungen (B) entsteht.

Bei Anwendung von 8 Th. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 2 erhält man aus 1 Th. Aethylchloräther nahezu 2 Th. des in Wasser unlöslichen Oels; bei Anwendung von $7^1/_2$ Th. einer Säure vom spec. Gewicht 1,7 dagegen aus 1 Th. Aethylchloräther nur $1^1/_4$—$1^1/_2$ Th. schweres Oel, und zwar wird im letzteren Fall die Verringerung der Ausbeute wesentlich nur durch die geringere Quantität des gebildeten Jodbutyls bewirkt, während bei Anwendung dieser Säure von 1,7 spec. Gew. die kohlige Substanz und alle andern Nebenproducte in reichlicherem Maasse entstehen. Verf. glaubte anfangs, die Eliminirung des Chlors aus dem Aethylchloräther durch gleichzeitige Einwirkung von Jodwasserstoff und Jodkalium zu befördern; es zeigte sich indess, dass das Jodkalium nicht in Chlorkalium überging, dass also Salzsäure bei starkem Ueberschuss von Jodwasserstoff Jodkalium nicht zerlegt; dessen Zusatz ist demnach überflüssig.

Verf. fand den Siedepunct seines Jodbutyls 119—120° (bei auf 0° red. Bar. 758,3 Mm.), das spec. Gew. stets bezogen auf Wasser von 0° und auf den luftleeren Raum reducirt:

bei	0°	10°	20°	30°
	1,6263	1,6111	1,5952	1,5787

De Luynes fand den Siedepunct des aus Erythrit erhaltenen Jodbutyls 118°, das spec. Gew.

bei	0°	20°	30°
	1,632	1,600	1,584

Für aus Gährungsbutylalkohol erhaltenes Jodbutyl fand Würtz den Siedepunct 121°, das spec. Gew. 1,604 bei 19°. Die Umsetzungen des Jodbutyls des Verf.'s beweisen aber, dass dasselbe identisch ist mit dem von de Luynes.

Darstellung des Butylalkohols aus dem Jodür. Das Butyljodür des Verf.'s kann sowohl durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd als mit Silberacetat in Butylalkohol übergeführt werden; bei beiden

Methoden entsteht viel Butylen, die letztere erwies sich als die practischere. Verf. setzt das auf 0° abgekühlte Jodbutyl tropfenweise zu einem Gemisch von Silberacetat und Eisessig, welches sich in einem mit einer Kältemischung umgebenen und mit aufsteigendem Liebig'schen Kühler verbundenen Kolben befindet, entfernt dann die Kältemischung und erwärmt den Kolben zuerst gelinde im Wasserbad, schliesslich einige Stunden lang im Oelbad auf 115—125°. Das während der Reaction aus dem oberen Ende des Kühlers entweichende Butylen wird in einer Kältemischung verdichtet; das Butylacetat wird nach Beendigung der Reaction aus dem Oelbad abdestillirt, aus dem Destillat durch Zusatz von Kalilauge und Kaliumcarbonat abgeschieden, mit Pottasche oder Chlorcalcium getrocknet und durch fractionirte Destillation gereinigt. Es entsteht auf 1 Mol. Butylacetat ungefähr 1 Mol. Butylen.

Das erhaltene *Butylen* siedet bei + 1° unter dem auf 0° red. Druck von 741,4 Mm.; das Butylen von de Luynes bei + 3°; Butlerow's Butylen aus Trimethylcarbinjodür bei — 7 bis — 8°; Chapman's Butylen aus Zinkäthyl und gebromtem Aethylen bei + 12 bis 14°; für andere Butylene mangeln genauere Siedepunctsbestimmungen. Des Verf.'s Butylen liefert bei Einwirkung von Brom ein bei 159° siedendes Bromür $C_4H_8Br_2$, mit Jodwasserstoff Jodbutyl, identisch mit demjenigen, aus dem es entstanden war.

Das *Butylacetat* ist eine wasserhelle, angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit, siedet bei 111° unter dem auf 0° red. Druck von 743,2 Mm., hat das spec. Gew. 0,892 bei 0°. De Luynes fand für Butylacetat aus Erythrit den Siedepunct 111—113°, Würtz für Butylacetat aus Gährungsbutylalkohol 114°.

Durch Verseifung des Butylacetats mit concentrirter Kalilauge bei 110—115° entsteht leicht *Butylalkohol* $C_4H_{10}O$, der durch Kochen mit einer kleinen Menge von Natrium völlig zu entwässern ist. Siedepunct 99° unter dem auf 0° red. Druck von 738,8 Mm; spec. Gew. 0,827 bei 0° und 0,81 bei 22°. De Luynes fand für Butylalkohol aus Erythrit den Siedepunct 96—98°, das spec. Gewicht 0,85 bei 0°; Würtz für Gährungsbutylalkohol den Siedepunct 109°, das spec. Gewicht 0,8032 bei 18,5°.

Oxydation des Butylalkohols. Bei 7—10 stündigem Erhitzen von 1 Th. seines Butylalkohols mit 2,5 Th. Kaliumbichromat in 7—8 proc. wässeriger Lösung und 3,75 Th. Schwefelsäure auf 85° in zugeschmolzenen Röhren erhielt Verf. keine Spur von Gas, sehr geringe Mengen eines Ketons oder Aethers und Essigsäure, letztere vielleicht verunreinigt durch etwas Propionsäure; das von der zur Hälfte gesättigten Säure abdestillirte lieferte ein Silbersalz, das etwas weniger Silber enthielt als Silberacetat. Dieselben Producte erhielt Verf. bei Oxydation eines Alkohols, der aus dem oben erwähnten Chlorbutyl durch Ueberführung in Jodbutyl, Behandlung des letzteren mit Silberacetat und Verseifung des Butylacetats bereitet war. — Wird 1 Th. Butylalkohol mit 1,3 Th. Kaliumbichromat in wässeriger Lösung und

2 Th. Schwefelssäure $1\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 85^0 in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kölbchen erwärmt, so entsteht neben Essigsäure (die vielleicht Spuren von Propionsäure enthält) ein angenehm riechendes, bei 80^0 siedendes, ammoniakalische Silberlösung nicht reducirendes Keton C_4H_8O, welches mit Natriumbisulfit eine krystallisirende Verbindung bildet. — Nach den angeführten Eigenschaften unterliegt es keinem Zweifel, dass der Butylalkohol des Verfassers *secundärer Pseudobutylalkohol* oder *Aethylmethylcarbinol*

$$\begin{array}{l} CH.(CH_3.C_2H_5) \\ | \\ OH \end{array} \text{ ist.}$$

Die *Constitution des Aethylchloräthers* ist durch die Versuche des Verf.'s noch nicht völlig aufgeklärt, weil die Bildung des Jodbutyls aus Aethylchloräther auch nach den oben gegebenen Gleichungen (B) möglich ist, wenn schon nur die Bildung nach den Gleichungen (A) als erwiesen erscheint. Für den Aethylchloräther sind folgende 4 Formeln möglich:

$$\begin{array}{cccc}
1. & 2. & 3. & 4. \\
\left\{\begin{array}{l} CHAeCl \\ CH_2 \end{array}\right. \left.\begin{array}{l} \\ CH_2 \end{array}\right\} O & \left\{\begin{array}{l} CH_2Cl \\ CHAe \end{array}\right. O & \left\{\begin{array}{l} CH_2Ae \\ CHCl \end{array}\right. O & \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CAeCl \end{array}\right. O \\
CH_3 & \left\{\begin{array}{l} CH_2 \\ CH_3 \end{array}\right. & \left\{\begin{array}{l} CH_2 \\ CH_3 \end{array}\right. & \left\{\begin{array}{l} CH_2 \\ CH_3 \end{array}\right.
\end{array}$$

Für die Fälle der Gleichungen (A) und (B) muss liefern:

$$\text{Formel 1:}\quad \overset{(A)}{\left\{\begin{array}{l} CH.Ae.OH \\ CH_3 \end{array}\right.} = \underset{\text{Aethylmethylcarbinol}}{\begin{array}{l} CH.(CH_3C_2H_5) \\ | \\ OH \end{array}} \qquad \overset{(B)}{\left\{\begin{array}{l} CH_2Ae \\ CH_2OH \end{array}\right.} = \underset{\text{Normaler Butylalkohol}}{\begin{array}{l} CH_2CH_2CH_2.CH_3 \\ | \\ OH \end{array}}$$

Formel 1 ist demnach für Aethylchloräther zulässig unter der Voraussetzung, dass nur Fall (A) stattfindet.

$$\text{Formel 2:}\quad \overset{(A)}{\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2Ae \end{array}} = \underset{\text{Normaler Butylalkohol}}{\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH_2.CH_3 \\ | \\ OH \end{array}} \qquad \overset{(B)}{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.Ae.OH \end{array}} = \underset{\text{Aethylmethylcarbinol}}{\begin{array}{l} CH(CH_3.C_2H_5) \\ | \\ OH \end{array}}$$

Formel 2 ist unzulässig, da Verf. gezeigt hat, dass Fall (A) jedenfalls stattfindet und Aethylmethylcarbinol liefert.

$$\text{Formel 3:}\quad \overset{(A)}{\left\{\begin{array}{l} CH_2Ae \\ CH_2OH \end{array}\right.} \qquad \overset{(B)}{\left\{\begin{array}{l} CH_2Ae \\ CH_2.OH \end{array}\right.} = \underset{\text{Normaler Butylalkohol}}{\begin{array}{l} CH_2CH_2.CH_2CH_3 \\ | \\ OH \end{array}}$$

Formel 3 ist unzulässig.

Formel 4: (A) $\begin{cases} CH_3 \\ CAc.H.OH \end{cases}$ (B) $\begin{cases} CH_3 \\ CAc.H.OH \end{cases}$ = $\overset{CH(CH_3.C_2H_5)}{\underset{OH}{|}}$
Aethylmethylcarbinol

Formel 4 ist jedenfalls für Aethylchloräther zulässig.

Ueber das Ammonium-Amalgam.

Von H. Landolt.

(Ann. Ch. Pharm. 6. Suppl, 346.)

Davy fand, dass bei Zersetzung des Ammoniumamalgams auf 1 Vol. Wasserstoff 2 Vol. Ammoniak frei werden, Gay-Lussac und Thenard erhielten aus auf electrolytischem Wege dargestelltem Amalgam auf 23 Vol. Wasserstoff 28 Vol. Ammoniak, aus dem mittelst Kaliumamalgam bereiteten dagegen auf 1 Vol. Wasserstoff 2,5 Vol. Ammoniak. Nach Davy binden 100 Gewichtsth. Quecksilber 0,0239 Gewichtsth. Ammonium; Gay-Lussac und Thenard fanden in verschiedenen Amalgamen auf 100 Th. Quecksilber 0,055 bis 0,07 Th. Ammonium.

Verf. hat einige neue Versuche mit Ammoniumamalgam angestellt, und zwar mit auf electrolytischem Wege dargestellten, da das mit Natriumamalgam erhaltene stets kleine Mengen Natrium enthalten kann. Der Apparat bestand aus einer Glasschale, in welcher auf einem niedrigen Dreifuss eine poröse Thonschale (der Boden mit $1/2''$ hohem Rand einer Batteriezelle) stand. In beide wurde eine Schicht Quecksilber und darüber eine Lösung von Salmiak oder Ammoniaksulfat gegossen, dann die in Platindrähte endigenden Pole einer aus 6 bis 10 Grove'schen Elementen bestehenden Säule in der Weise eingetaucht, dass das Quecksilber in der Thonzelle die negative Electrode bildete. Dort findet dann die Bildung des Amalgams statt und zwar ohne Entwicklung von Gasblasen, so lange der Punct der Sättigung nicht erreicht ist. — Verf. fand bei 2 Versuchen, dass bei der Zersetzung des Amalgams auf 1 Vol. Wasserstoff 2,15 Vol. und 2,4 Vol. Ammoniak frei werden. Die Menge des Ammoniaks wird nothwendig etwas zu hoch gefunden, da das Amalgam vor der Zersetzung von der freies Ammoniak enthaltenden Salmiaklösung durch Waschen unter einem Strahl Wasser zu befreien ist, wobei stets etwas Amalgam zersetzt wird, dessen Wasserstoff entweicht, während Ammoniak im anhängenden Wasser gelöst bleibt.

Bei weiteren 6 Versuchen fand Verf., dass 100 Gewichtsth. Quecksilber bei der Amalgambildung 0,054 bis 0,090 Th. Ammonium aufnehmen; Verf. hält diejenige Bestimmung, die den höchsten Ammoniumgehalt ergab, für die richtigste. Die Zahlen beziehen sich auf

bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenes Amalgam, bei niedrigerer Temperatur wird vielleicht mehr Ammonium aufgenommen. Bei der Darstellung des Ammoniumamalgams wird das Quecksilber zuerst butterartig, sobald die Sättigung erreicht ist aber durch Gasblasen schwammförmig aufgetrieben und dunkelgrau. Unterbricht man dann den Strom, so sinken die mit Gas erfüllten Hohlräume rasch zusammen, und das Amalgam wird wieder metallglänzend und butterartig. In diesem letzteren Zustand wurde es zu den Versuchen benutzt.

Um zu entscheiden, ob das Ammonium ein zusammengesetztes Metall darstelle, welches sich dem Kalium oder Natrium analog verhalte, hat Verf. Ammoniumamalgam mit Silbernitrat — Eisenchlorid —, saure wie ammoniakalische Kupfersulfatlösungen zusammengebracht. In keinem Fall wurde eine Reduction des in der Lösung enthaltenen Metalls, resp. Bildung eines Amalgams desselben beobachtet; das Ammoniumamalgam zersetzte sich vielmehr wie unter gewöhnlichen Verhältnissen unter Bildung von Ammoniak und Wasserstoff, wirkt also nicht dem Kalium- oder Natriumamalgam analog.

Ueber Chlorkohlenstoffe.

Von H. Kolbe.

(Vorläufige Notiz.)

Der feste sogen. anderthalb Chlorkohlenstoff wird nach dem von Geuther (Ann. Ch. Pharm. 107, 212) angegebenen Verfahren durch Reduction mit Zink und Schwefelsäure, leicht in flüssigen einfach Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 verwandelt. Wie später (diese Zeitschr. 1864, 268) Fischer nachgewiesen hat, bildet sich bei jenem Process neben dem einfach Chlorkohlenstoff noch die wasserstoffhaltige Verbindung C_2HCl_3, von welcher eine desto grössere Menge zu entstehen scheint, je länger man den flüssigen Chlorkohlenstoff mit Zink und öfter zu erneuernder Schwefelsäure unter gelindem Erhitzen in Berührung lässt.

Die Eigenschaft des einfach Chlorkohlenstoffs, sich gleich dem analog constituirten Aethylen direct mit Chlor oder Brom zu verbinden, liess mich vermuthen, dass derselbe auch mit zwei Atomen Untersalpetersäure zu vereinigen sei, und ich habe nach mehreren vergeblichen Versuchen gefunden, dass die gesuchte Nitroverbindung $C_2Cl_4(NO_2)_2$ entsteht, wenn man einfach Chlorkohlenstoff mit in Kältemischung condensirter flüssiger Untersalpetersäure in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 110—120° C. erhitzt. Die Ausbeute ist jedoch nicht besonders ergiebig, da ein Theil des Products immer eine weitere Zersetzung erfährt unter Bildung reichlicher Mengen von Chlorkohlenoxydgas, welches beim Oeffnen der Röhre in Strömen entweicht.

Der resultirende Dinitrochlorkohlenstoff $C_2Cl_4(NO_2)_2$ (Dinitroperchloräthylen) ist eine flüchtige feste, dem festen Chlorkohlenstoff ganz

ähnlich krystallisirende Verbindung von ziemlich starkem Chlorpikringeruch, in Wasser unlöslich, löslich in Aether und heissem Alkohol, lässt sich nicht schmelzen, zerfällt bei 140° in Untersalpetersäuregas und einfach Chlorkohlenstoff. Die im Exsiccator getrocknete Verbindung klebt etwas zusammen und lässt sich deshalb nicht pulvern. Es steht zu erwarten, dass sie durch Reductionsmittel sich in ein Diamin verwandeln lässt.

Ueber einige Zersetzungen der Säuren der Essigsäure-Reihe. Von E. T. Chapman u. Miles H. Smith. — 1. *Einwirkung von Brom auf essigsaures Blei.* Fügt man Brom zu einer wässerigen Lösung von essigsaurem Blei, so entsteht ein brauner Niederschlag. Ohne Anwendung von Wärme hört die Einwirkung schon nach dem Zusatz von sehr wenig Brom auf; erwärmt man aber, so dauert die Bildung des braunen Niederschlags fort, bis 1 Aeq Brom zu 2 Aeq. essigsaurem Blei gesetzt sind. Ist dieses Verhältniss erreicht, so findet überhaupt keine Einwirkung mehr statt. Der braune Niederschlag ist Bleisuperoxyd und die Lösung enthält Bromblei und Essigsäure

$$2(C_2H_3PbO_2) + H_2O + Br = 2(C_2H_4O_2) + PbO + PbBr$$

2. *Brom und essigsaures Kali.* 2 Aeq. Brom und 1 Aeq. essigsaures Kali wurden mit Wasser viele Stunden in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade erhitzt. Nach 5 Stunden entwich beim Oeffnen der Röhren Kohlensäure. Nach ferneren 6 Stunden entwich wieder viel Kohlensäure. Der Röhreninhalt war noch stark gefärbt, aber da die Einwirkung fast ganz aufgehört hatte, wurde ein Theil des Inhaltes zur Entfernung von freiem Brom mit schwefligsaurem Natron behandelt. Dabei erwärmte sich die Masse und es entwich ein mit grüner Flamme brennbares, ätherisch riechendes Gas, welches sehr wahrscheinlich Chlormethyl war. Die Reaction verläuft demnach nach der Gleichung

$$C_2H_3KO_2 + 2Br = KBr + CO_2 + CH_3Br.$$

Gleichzeitig wurden Spuren einer schweren, in Wasser unlöslichen Flüssigkeit beobachtet, welche die Verf. für gebromtes Brommethyl halten. Die Reaction ist keine vollständige, weil die durch Substitution des CH_2Br frei werdende Bromwasserstoffsäure Essigsäure frei macht. Im directen Sonnenlicht wirkt das Brom auf eine Lösung von essigsaurem Kali sehr rasch ein unter Bildung derselben Producte.

3. *Chlor und essigsaures Kali in wässeriger Lösung.* Die Reaction ist genau so, wie die bei Anwendung von Brom und erreicht ebenfalls bald ein Ende, kann aber durch Zusatz von Alkali wieder eingeleitet werden. Unter den Producten ist Methylenbichlorid enthalten und die Verf. glauben, dass unter geeigneten Verhältnissen sich die Reaction zur Darstellung der letzteren Verbindung eignen wird.

4. *Brom und valeriansaures Natron in wässeriger Lösung.* Die Einwirkung erfolgt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher in der Wärme, sehr rasch im Sonnenlicht. Es bilden sich Kohlensäure, wenig Brombutyl und eine ansehnliche Menge von Substitutionsproducten des letzteren. Fast ein Drittel des flüssigen Productes bestand aus Butylenbromid, welches die Verf. jedoch nicht in ganz reinem Zustande isoliren konnten.

Jod wirkt nur sehr schwach auf die Alkalisalze der Fettsäure ein. Bei Anwendung von essigsaurem Blei findet eine ähnliche Reaction wie mit Brom statt.

5. *Salpetersäure-Amyläther und Essigsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure.* Salpetersäure-Amyläther wurde tropfenweise zu einer warmen

Mischung von 20 Th. Eisessig und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure gesetzt. Weiteres Erwärmen ist nicht erforderlich. Es findet eine regelmässige Gasentwicklung statt und die Masse erwärmt sich von selbst stark. Das Gas besteht aus Kohlensäure, etwas Stickstoff, einer Spur von Stickoxyd und einem brennbaren Gase, welches von Wasser und namentlich von einer Eisenchlorürlösung vollständig und mit dunkler Farbe absorbirt wird. Diese Lösung giebt beim Kochen Stickoxyd und *Methylalkohol* ab. Letzterer wurde durch Umwandlung in Jodmethyl sicher nachgewiesen. Durch directes Einleiten der Gase in Jodwasserstoffsäure wurde kein Jodmethyl erhalten Das flüssige Product der Reaction war Essigsäure-Amyläther mit einer Spur von Essigsäure-Methyläther. Das brennbare Gas war Salpetrigsäure-Methyläther. Lässt man das Amyl unberücksichtigt, so kann die Reaction durch die Gleichung

$$HNO_3 + C_2H_4O_2 = CO_2 + CH_3NO_2 + H_2O$$

unter Berücksichtigung des Amyls durch die Gleichung

$$C_5H_{11}NO_3 + 2C_2H_4O_2 = C_2H_3(C_5H_{11})O_2 + CH_3NO_2 + CO_2 + H_2O$$

ausgedrückt werden.

6. *Salpetersäure-Butyläther und Eisessig bei Gegenwart von Schwefelsäure.* Die Reaction verläuft genau so, wie beim Amyläther.

7. *Salpetersäure-Aethyläther und Eisessig bei Gegenwart von Schwefelsäure.* Die Reaction unterscheidet sich nur dadurch von den vorherbeschriebenen, dass ein Theil des Salpetersäure-Aethers durch die blosse Einwirkung der Hitze für sich zersetzt wird. Wendet man aber weniger Schwefelsäure an, setzt den Aether sehr langsam zu und lässt die Reaction so langsam wie möglich verlaufen, so erhält man ein gleiches Resultat.

8. *Salpetersäure-Methyläther und Eisessig bei Gegenwart von Schwefelsäure.* Die Reaction verläuft ganz anders. Wie es scheint wird das Methyl des Aethers und nicht die Essigsäure oxydirt. Es bilden sich reichliche rothe Dämpfe bei der Reaction und die Verf. glauben, dass sie nach der Gleichung

$$3CH_3NO_3 = 2CH_3NO_2 + HNO_2 + CO_2 + H_2O$$

verlaufe. Sehr wahrscheinlich findet auch bei den Aethern mit höherem Alkoholradical eine ähnliche Reaction gleichzeitig statt. Es ist fast unmöglich, dass die Essigsäure an der Reaction theilnimmt oder nicht.

9. *Salpetersäure-Aether und Valeriansäure bei Gegenwart von Schwefelsäure.* Die Verf. haben Versuche mit verschiedenen Salpetersäure-Aethern ausgeführt und glauben, dass die Reaction in derselben Weise, wie bei Anwendung von Essigsäure verlaufe, dass aber durch die überschüssige Valeriansäure der gebildete Salpetrigsäure-Butyläther (im Original steht, augenscheinlich in Folge eines Druckfehlers: nitrate of butyl) sofort wieder zersetzt werde.

10. *Einwirkung von Ameisensäure auf Salpetersäure-Amyläther bei Gegenwart von Schwefelsäure.* Diese Körper wirken auf einander ein unter Bildung von Ameisensäure-Amyläther, Stickoxydul, Kohlensäure und Wasser und gleichzeitig bilden sich einige rothe Dämpfe. (Chem. Soc. J. 7, 185.)

Ueber Butylverbindungen aus Gährungsbutylalkohol. Von E. T. Chapman u. Miles H. Smith. — Aus einer grossen Quantität Fuselöl wurde zunächst durch fractionirte Destillation der zwischen 106 und 115° siedende Theil abgeschieden und aus diesem durch fortgesetzte Destillation ungefähr 5 Liter eines constant innerhalb 0.3° siedenden Alkohols erhalten, der fast vollständig aus Butylalkohol bestand und nur mit einer kleinen Menge von Isobutylalkohol verunreinigt war. Daraus wurden folgende Butylverbindungen bereitet:

Jodbutyl. Kann nicht gut auf die gewöhnliche Weise mit Jod und Phosphor dargestellt werden, weil sich dabei viel Butylen und nur wenig Jodid

bildet. Besser ist es den Alkohol 30—40 Minuten mit dem 4fachen Volumen Jodwasserstoffsäure von 1,8 spec. Gewicht zu kochen, wodurch vollständige Umwandlung in das Jodid erfolgt. Bei fractionirter Destillation ging der grösste Theil constant bei 121° über. Spec. Gew. bei 0° = 1,6301, bei 16° = 1,6032, bei 50° = 1,5486. Durch alkoholisches Kali oder Natriumäthylat wird es grösstentheils in Butylen verwandelt, nur ein kleiner Theil geht in Aethyl-Butyläther über. Alkoholisches Ammoniak verwandelt es in Butylamine, dabei bildet sich wenig oder gar kein Butylen. Beim Erhitzen mit essigsaurem Kali und Eisessig wird es grösstentheils in Essigäther verwandelt, jedoch bildet sich auch dabei eine gewisse Menge von Butylen. Beim Erhitzen mit Sublimat entsteht Chlorbutyl und etwas Butylen, beim Erhitzen mit Zink und Aether wird viel Gas entwickelt und es entsteht nur wenig Zinkbutyl, welches nicht aus der Mischung abdestillirt werden kann. Mit Natriumamalgam und Essigäther liefert es Quecksilberbutyl, jedoch unter beträchtlicher Gasentwicklung, mit Cyankalium verwandelt es sich leicht und ohne Bildung von viel Butylen in Cyanbutyl. Mit Natrium entwickelt es Butylen und Butylwasserstoff; Dibutyl bildet sich dabei nur in geringer Menge.

Brombutyl. Beim Behandeln des Alkohols mit Brom und Phosphor entsteht viel Butylen und Bromsubstitutionsproducte. Am leichtesten und vortheilhaftesten wird das Bromid dadurch erhalten, dass man den Alkohol mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure sättigt und ihn dann mit dem gleichen Volumen wässeriger Bromwasserstoffsäure von 1,6 spec. Gewicht in verschlossenen Gefässen auf 100° erhitzt, bis die sich abscheidende Oelschicht nicht mehr zunimmt. Bei fractionirter Destillation ging die grösste Menge bei 92° über, ein kleiner Theil von derselben Zusammensetzung siedete 16—17° niedriger. Das bei 92° siedende farblose Bromid hat bei 16° das spec. Gewicht 1,2702 und verhält sich gegen Reagentien fast genau so wie das Jodid.

Salpetersäure-Butyläther. Farblose Flüssigkeit, sehr ähnlich dem Salpetersäure-Amyläther. Siedepunct 123°, spec. Gewicht bei 0° = 1,0381, bei 16° = 1,020. Bewirkt eingeathmet Unruhe und heftigen Kopfschmerz. Wurde dargestellt durch Eintröpfeln des Alkohols in ein mit Eis und Salzwasser abgekühltes Gemisch von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht. Kalte concentrirte Schwefelsäure lässt den Aether unverändert, starke wässerige Kalilauge wirkt wenig oder gar nicht darauf ein, alkoholisches Kali verharzt ihn grösstentheils, aber wie es scheint bildet sich dabei eine kleine Menge von Aethyl-Butyl, jedoch keine Spur von Butylen. Beim Digeriren mit starker Jodwasserstoffsäure geht er leicht in Jodbutyl über.

Salpetrigsäure-Butyläther. Wurde durch langsames Einleiten von salpetriger Säure (aus Salpetersäure und Arsensäure beim Erhitzen im Wasserbade) in kalt gehaltenen Butylalkohol dargestellt und durch Waschen mit Wasser und verdünnter Kalilauge und durch Destillation gereinigt. Er ist ein gelbes, leichtes, bewegliches Liquidum, welches bei 67° jedoch wie es scheint, unter geringer Zersetzung siedet, fast unlöslich in Wasser. Spec. Gewicht bei 0° = 0,89445, bei 16° = 0,8771, bei 50° = 0,82568. Er wirkt auf den Organismus ähnlich wie der Salpetersäure-Aether, nur viel intensiver. Natrium entwickelt daraus Stickstoff, etwas verdünnte Schwefelsäure verwandelt ihn in Buttersäure-Butyläther, unter Entwicklung von Stickoxyd und schwefliger Säure, Jodwasserstoffsäure verwandelt ihn in Jodbutyl, Natriumäthylat führt ihn theilweise in Aethyl-Butyläther über. Die Ausbeute bei der Darstellung des Aethers ist keine sehr gute, weil ein Theil des Alkohols dabei zu Butylaldehyd und Buttersäure oxydirt wird.

Essigsäure-Butyläther wurde durch Mischen von Butylalkohol mit Eisessig, Sättigen des Gemisches mit Salzsäure und Waschen mit kaltem Wasser bereitet. Die grösste Menge des Aethers scheidet sich ab, der gelöst bleibende Theil wird durch Destillation und Sättigen des Destillates mit kohlensaurem Kali erhalten. Er riecht angenehm nach Quitten, nur entfernt

ähnlich dem Essigäther. Siedep. 117,5°. Spec. Gew. bei 0° = 0,89096, bei 16° = 0,8747, bei 50° = 0,83143. Von wässerigem Kali wird er nicht leicht zersetzt, jedoch rasch beim Erhitzen damit in verschlossenen Gefässen auf 140°. Starkes wässeriges Ammoniak bildet langsam Acetamid und Butylalkohol. Alkoholisches Kali zersetzt ihn fast augenblicklich. Natrium löst sich darin ohne Gasentwicklung.

Butylalkohol. Zur Darstellung des reinen Alkohols wurde der reine Essigäther auf die Hälfte seines Gewichtes von gepulvertem Natronhydrat gegossen. Nach wenigen Augenblicken erhitzte sich das Gemisch und gerieth schliesslich in starkes Sieden. Jetzt wurde gekühlt, die halbfeste Masse mit Wasser versetzt und das Ganze aus dem Oelbade destillirt. Das Destillat, welches aus Butylalkohol, Essigsäure-Butyläther und Wasser bestand, wurde mit kohlensaurem Kali gesättigt und die abgeschiedene Oelschicht abermals mit Natronhydrat wie oben behandelt. Bei dieser zweiten Behandlung war die Zersetzung eine vollständige. Das aus dem Destillate mit kohlensaurem Kali abgeschiedene Oel wurde zuerst mit demselben Salze, darauf mit Aetzkalk entwässert und destillirt. Siedepunct 108,5—109° unter Normaldruck. Spec. Gewicht bei 16,8° = 0,8055. Er löst $\frac{1}{2}$ Aeq. Natrium, jedoch nur schwierig und nur wenn man stark schüttelt und erwärmt, leicht dagegen Chlorcalcium, essigsaures Kali und Kalihydrat. Mit Eisessig und mit einer mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnten Essigsäure, sowie auch mit Salzsäure lässt er sich leicht mischen. Er löst sich in ungefähr dem 11 fachen Volumen Wasser. Bei —15 oder —16° scheint er von Schwefelsäure ganz in Butylschwefelsäure verwandelt zu werden, bei gewöhnlicher Temperatur liefert conc. Schwefelsäure hauptsächlich Polymere des Butylens; wird die Schwefelsäure mit dem 3 fachen Gewicht Wasser verdünnt, so bildet sich vorzugsweise Butylschwefelsäure. Die verdünnte und gelinde erwärmte Lösung der Butylschwefelsäure scheidet auf Zusatz von überschüssigem krystallisirten Glaubersalz eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit ab, die ein Hydrat des Butylalkohols zu sein scheint, wenigstens durch Destillation in Wasser und Butylalkohol zerlegt wird.

Quecksilber-Butyl wurde nach der Methode von Frankland und Duppa durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Jodbutyl bei Gegenwart von Essigäther dargestellt. Es ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, die für sich nicht destillirt werden kann, aber eine Temperatur von 130° ohne Zersetzung erträgt. Spec. Gewicht bei 0° = 1,7469, bei 16° = 1,7192. Es verbindet sich sehr energisch mit Brom und Jod. Beim Kochen mit Salzsäure entwickelt es ein Gas, augenscheinlich Butylwasserstoff. Von Zink wird es verhältnissmässig leicht in Zinkbutyl verwandelt.

Der beschriebene Alkohol ist nicht der normale, sondern Isopropyl-Carbinol $C\begin{cases} CH\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \\ H \\ H \\ HO \end{cases}$. Er liefert bei der Oxydation Isobuttersäure. Die Verf. wollen über die Oxydationsproducte später weitere Mittheilungen machen.

(Chem. Soc. J. 7, 153.)

Studien über Affinität in Eisenchloridlösungen, ohne Veränderung des Aggregatzustandes. Von Alexander Müller[1]). — Nur wenn die Intensität einer gefärbten Lösung (bei gleichbleibender Farbenqualität) durch Verdünnung umgekehrt proportional der Raumvermehrung abnimmt, ist man zu der Annahme berechtigt, dass die Molecüle des färbenden Stoffes blos mechanisch auseinandergerückt, aber nicht chemisch verändert werden. Wenn dagegen die Intensität (mit oder ohne Qualitäts-

1) Bezüglich des Verf. chromometrischer Methode siehe: „Das Complementar-Colorimeter", nebst Nachträgen, bei Gustav Ernesti in Chemnitz.

veränderung) in einem anderen Verhältniss, sowohl grösseren als kleineren, durch Verdünnung der Lösung verändert wird, ist man gezwungen, auf eine chemische Veränderung zu schliesen.

1. Als *Verdünnungsmittel* für Eisenchlorid haben gedient: a. *Wasser*. Durch Verdünnung einer schwach salzsauren concentrirten Eisenchloridlösung mit Wasser nimmt die Intensität der Farbe der Lösung weit schneller ab, als im umgekehrten Verhältniss der Raumvermehrung. Die specifische (die auf eine bestimmte Gewichtsmenge Eisen berechnete) Intensität wird also kleiner und zwar im umgekehrten Verhältniss der Quadratwurzel aus dem Würfel des Verdünnungsgrades. Aehnliches geschieht auch, indess nicht so ausgezeichnet, beim Platinchlorid und Kupferoxydammoniak, während die specifische Intensität beim Ferridsulphat, -acetat, -formiat u. s. w. durch Wasser gesteigert wird. b. *Salzsäure*, zu einer wässerigen Eisenchloridlösung gesetzt, erhöht die specifische Intensität und wirkt also der durch Wasser bedingten Abschwächung entgegen. Bei Einhaltung einer gewissen Concentration wird Salzsäure die specifische Intensität einer damit verdünnten Eisenchloridlösung *nicht* verändern. c. *Salmiak* verhält sich ähnlich, aber unter den obwaltenden Verhältnissen haben 3 Atome Salmiak nicht mehr gewirkt als 2 Atome Salzsäure. d. Gemeinsame Gegenwart von *Salmiak* und *Salzsäure* ist der Intensität des Eisenchlorids günstiger, als der Summe der Einzelwirkungen entspricht, unter den eingehaltenen Bedingungen im Verhältniss von 9 zu 8. e. *Chlornatrium* in Verbindung mit Salzsäure hat die Intensität der Eisenchloridlösung weit mehr gesteigert, als Salzsäure allein, und zwar im Verhältniss von 5 zu 3, d. h. 3 Atome Chlornatrium wirken wie 5 Atome Salzsäure. — 2. Bei *erhöhter Temperatur* nimmt die Intensität einer Eisenchloridlösung sehr merklich zu. Eine ungefähr 30° betragende Erwärmung brachte eine Intensitätserhöhung von 1,0 auf 1,4 bis 1,5 hervor. — 3. Die Intensität einer Eisenchloridlösung verändert sich nicht im Tempo des Verdünnungsprocesses oder Temperaturwechsels, sondern hängt wesentlich von der seit der räumlichen oder calorischen Veränderung verflossenen Zeit, d. h. von dem *Alter der Lösung* ab. Eine durch Verdünnung mit Wasser dargestellte oder eine erwärmt gewesene Eisenchloridlösung geht nur allmälig auf das ihr zukommende mögliche Intensitätsminimum herab.

Die beobachteten Erscheinungen lassen vermuthen, dass Eisenchlorid in seinen Lösungen einer chemischen Veränderung anheimfällt.

Ausser mit oben erwähnten Zusätzen ist Eisenchlorid in 2 Fällen auch mit *Essigsäure* versetzt worden. Dieselbe hat einestheils intensitätserregend gewirkt, wie Salzsäure, anderntheils aber zugleich die Entstehung von Ferridacetat verursacht. In ersterer Beziehung haben in concentrirterer Lösung 11 Atome, in (zweifach) verdünnter 9 Atome Essigsäure wie 1 Atom Salzsäure gewirkt. In letzterer Beziehung haben in der concentrirten Lösung 11 Atome, in der verdünnteren 10 Atome Essigsäure 1 Atom Salzsäure aus der Verbindung mit Eisenoxyd verdrängt. Demnach hat die Essigsäure in beiden Beziehungen nur ungefähr ein Zehntel der Energie der Salzsäure gezeigt. Da nach früheren, unter ähnlichen Bedingungen ausgeführten Versuchen ungefähr 5 Atome Essigsäure 1 Atom Schwefelsäure aus der Verbindung mit Eisenoxyd auszutreiben vermögen, muss man schliessen, dass *Salzsäure* bei mittlerer Temperatur und in Lösungen, in welchen sie eine geringe Tension hat, *eine fast doppelt so starke Säure ist, als Schwefelsäure*.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 173.)

I. Ueber das verschiedene Verhalten von Jod gegen Schwefelwasserstoff unter verschiedenen Umständen und dessen Ursachen. II. Zur Darstellung wässeriger Jodwasserstoffsäure. Von Alex. Naumann. — I. Mehrtägiges Durchleiten von trockenem Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur führte zu dem Ergebniss, dass Schwefelwasserstoff auf Jod, welches in entwässertem Schwefelkohlenstoff gelöst ist, ferner

auf festes und auch auf gasförmiges Jod bei Ausschluss von Wasser nicht einwirkt. Die Nothwendigkeit des Wassers für die Umsetzung von Jod und Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff und Schwefel zeigt sich auch dadurch, dass eine durch Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff beim Aufbewahren den Geruch nach Schwefelwasserstoff nicht verliert, aber beim Schütteln mit Wasser letzteres durch Ausscheidung von Schwefel trübt. Die einschlagenden thermischen Verhältnisse geben Aufschluss über dieses Verhalten des Jods zu Schwefelwasserstoff. Die durch die Gleichung $H_2S + J_2 = 2HJ + S$ [1]) ausgedrückte Umsetzung bedingt eine Wärmebindung von 5480 [2]) + 2,3600 = 12680 Wärmeeinheiten. Sie findet deshalb bei gewöhnlicher Temperatur für sich allein nicht statt. Wenn dieselbe nun bei Gegenwart von Wasser vor sich geht, so liegt der Grund hierfür darin [3]), dass durch Lösen des gebildeten Jodwasserstoffs 37800 [4]) Wärmeeinheiten frei werden. Es beträgt dann die Gesammtwärmeentwickelung = 37800 + X — 12680 = 25120 + X Wärmeeinheiten, wo X die nach angestellten Versuchen an sich negative Lösungswärme des Jods bedeutet, genommen mit positivem Vorzeichen. Da aber aus besonderen Beobachtungen hervorging, dass durch Absorption gleicher Mengen von Jodwasserstoff um so weniger Wärme frei wird, je mehr Jodwasserstoff das Wasser schon enthält, so muss der positive Summand der Gesammtwärmeentwicklung in dem Maasse abnehmen, als sich der Jodwasserstoff in der Flüssigkeit anreichert, bis die positiven und negativen Wärmeentwicklungen sich gegenseitig geradezu aufheben, die Gesammtwärmeentwicklung also Null wird. Die hiernach bestehende Erwartung, dass der bei Gegenwart von Wasser vor sich gehenden Einwirkung des Jods auf Schwefelwasserstoff durch eine bestimmte Concentration der entstehenden Jodwasserstofflösung, bei welcher gasförmiger Jodwasserstoff noch unter Wärmeentbindung absorbirt werden müsse, eine Grenze gesteckt sei, wurde durch angestellte Versuche vollkommen bestätigt, und sprach für sie auch schon der an Lebhaftigkeit allmälig abnehmende Verlauf der Reaction. Der nicht überschreitbaren Concentration der wässerigen Jodwasserstofflösung entspricht ein specifisches Gewicht von 1,56 bei gewöhnlicher Temperatur, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, während die bei 127—128° unter gewöhnlichem Luftdruck überdestillirende Säure das specifische Gewicht 1,67 zeigte und nach de Luynes (Jahresber. f. Chem. 1864, 498) eine bei 0° gesättigte Lösung das specifische Gewicht 1,99 hat. Besondere Versuche bestätigen ferner, dass diese wässerige Jodwasserstofflösung von dem spec. Gewicht 1,56 einströmendes Jodwasserstoffgas unter bedeutender Temperaturerhöhung absorbirt.

II. Zur Darstellung wässeriger Jodwasserstoffsäure (nach A. Winkler's Verfahren, J. pr. Chem. 102, 33) vermittelst Jod und Schwefelwasserstoff empfiehlt der Verf. den Schwefelkohlenstoff bei Seite zu lassen und anfänglich in kleinem Maassstabe zu arbeiten, bis durch grössere Lösungsfähigkeit der entstandenen wässerigen Jodwasserstoffsäure für Jod die Reaction einen lebhaften Verlauf erreicht hat. Man kühlt dann ab und fügt in dem Maasse, als die Umsetzung bei Annäherung an die nicht überschreitbare Grenze sich verlangsamt, ausser Jod nach und nach Wasser hinzu. Auf diese Weise wird selbst ein sehr starker Schwefelwasserstoffstrom auf die Dauer so gut wie vollständig verschluckt und werden in kurzer Zeit grössere Mengen

1) Dieselbe soll nur in einfachster Weise die Mengenverhältnisse der vor und nach der Umsetzung vorhandenen Körper darstellen.

2) Favre und Silbermann, Ann. chim. phys. (3) 37, 456; Jahresber. f. Chem. 1853, 18.

3) Worauf früher Schröder van der Kolk (Pogg. Ann. 1867, 81, 411) hingewiesen hat.

4) Favre und Silbermann, Ann. chim. phys. (3) 37, 412; Jahresber. f. Chem. 1853, 12.

einer Säure von nahe 1,56 spec. Gewicht bereitet, von welcher nur ein kleiner Bruchtheil unterhalb 127° überdestillirt, die Hauptmasse also von dem spec. Gewicht 1,67 erhalten wird. (Deut. chem. G. Berlin. 1869, 177.)

Ueber das Perubalsamöl.[1]) Von K. Kraut. — Durch gebrochene Destillation, welche zweckmässig unter vermindertem Druck und im Kohlensäurestrom vorgenommen wird, gelingt es, das Perubalsamöl in drei Antheile zu sondern. a. Der erste Antheil geht gegen 200° über und beträgt sehr wenig. Er hält 76,20 Proc. C, 6,68 H, wird durch Chromsäure ohne Entwicklung von Kohlensäure unter Aufnahme von 27,96 Proc. Sauerstoff (Rech. = 29,63 Proc.) in Benzoësäure verwandelt, deren Schmelzpunct bei 119,05 bis 120° lag. Er ist also nicht völlig reiner Benzylalkohol b. Der zweite Antheil bildet die Hauptmenge. Er geht gegen 300° über, hält 79,09 Proc. C, 6,00 H und wird durch weingeistiges Kali in Benzylalkohol und Benzoësäure zerlegt. Dieser Antheil ist also Benzoësäure-Benzyläther. c. Der dritte Antheil des Perubalsamöls geht etwa bei Quecksilbersiedehitze über, hält 81,21 Proc. C, 6,12 H und zerfällt mit weingeistigem Kali in Benzylalkohol und Zimmtsäure. Er ist also Zimmtsäure-Benzyläther.

Die freien Säuren, welche der Perubalsam enthält, sind Zimmtsäuren und sehr wenig Benzoësäure. Diese letztere Säure und ebenso die kleine Menge Benzylalkohol, welche im Perubalsamöl sind, mögen durch das angewandte Alkali aus Benzoësäure-Benzyläther erzeugt sein.

Wird nämlich das rohe, nicht vorher der Destillation unterworfene Perubalsamöl mit weingeistigem Kali zerlegt, so zeigt der erhaltene Benzylalkohol durch weniger constanten Siedepunct und einen um etwa 3 Proc. zu kleinen Kohlenstoffgehalt die Gegenwart eines zweiten Bestandtheils an, den Verf. noch nicht auszusondern vermochte.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 180.)

Ueber das Cumonitrilamin. Von Ed. Czumpelik. — Den Ausgangspunct bildete das von Field beschriebene Cumonitril, welches auf bekannte Art aus dem Cuminamid dargestellt wurde. Das Cumonitril wurde in ein Gemenge von rauchender Salpeter- und Schwefelsäure tropfenweise und unter Abkühlung eingetragen und die Lösung alsdann in kaltes Wasser gegossen, aus dem sich das nitrirte Cumonitril als schnell zu Boden sinkende Krystallmasse ausscheidet. Durch Lösen desselben in Alkohol und Umkrystallisiren erhält man den Nitrokörper $C_{10}H_{10}N_2O_2$ in farblosen Krystallen, die in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind und den Schmelzpunct 71° C. zeigen.

Wird das so erhaltene Nitrocuminonitril in Alkohol gelöst und der Einwirkung von Wasserstoff (aus Zink und Chlorwasserstoff) ausgesetzt, so entsteht eine mit dem Amidobenzonitril homologe Base, das Amidocumonitril $C_{10}H_{12}N_2$.

Ist die Ueberführung des Nitrocumonitrils in die Base vollendet, was man daran erkennt, dass eine Probe, mit Wasser versetzt, sich nur noch wenig trübt, so wird die Flüssigkeit von dem Zink abfiltrirt, mit starker Natronlauge bis zur Lösung des ausgeschiedenen Zinkhydrats versetzt und die sich abscheidende alkoholische Schicht, welche die Base enthält, abgehoben. Nach der Entfernung des Alkohols durch Destillation, Zusatz von Wasser und Behandlung mit Aether erhält man die Base in ätherischer Lösung. Diese Lösung wird von der wässerigen Schicht getrennt und durch Destillation auf dem Wasserbade vom Aether befreit. Wenn der Aether entfernt ist, destillirt man die Flüssigkeit über freiem Feuer, wo bei etwa 305° C. die Base als eine ölartige aromatische Flüssigkeit übergeht. In Wasser ist die Base schwer löslich, aus der Lösung krystallisirt sie in grossen

1) Vergl. Delafontaine, diese Zeitschr. N. F. 5, 156 und Grimaux, ebenda 157.

Nadeln; dagegen löst sie sich leicht in Alkohol und Aether, aus welchen Lösungen die Base minder leicht in guten Krystallen erhalten wird. Der Schmelzpunct des Cumonitrilamins liegt bei ungefähr 45°, der Siedepunct ungefähr bei 305° C. Mit Säuren liefert die Base sehr gut krystallisirbare Salze. Das salzsaure Salz krystallisirt in farblosen sechsseitigen Tafeln, das schwefelsaure Salz schiesst in sehr schönen, langen, bündelförmig an einander gereihten Nadeln an, während das salpetersaure Salz in sternförmig gruppirten Nadeln sich absetzt. In Wasser und Alkohol sind diese Salze sehr leicht löslich. Mit Platinchlorid verbindet sich das Cumonitrilamin zu einem gut krystallisirten Doppelsalz $2(C_{10}H_{12}N_2.HCl), PtCl_4$.

Bei der Darstellung des Cumonitrilamins aus dem Nitrocumonitril entsteht ferner ein intermediärer Körper. (Deut. chem. G. Berlin. 1869, 182.)

Ueber die dem Benzylamin entsprechende Base der Cuminreihe. Von Ed. Czumpelik. — *Thiocuminamid* $C_{10}H_{13}NS$ entsteht leicht, wenn man Cumonitril in alkoholischem Ammoniak auflöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandet; sehr bald setzen sich schöne Nadeln ab, deren Menge durch Zusatz von Wasser noch vermehrt wird. Diese Krystalle sind unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol. Sie entstehen einfach durch Anlagerung eines Molecüls Schwefelwasserstoff an das Nitril.

Wird das Thioamid in warmem Alkohol gelöst und mit Salzsäure und Zink versetzt, so giebt sich die Einwirkung durch Ausscheidung von Schwefelwasserstoff zu erkennen. Man lässt den Wasserstoff so lange einwirken, als sich noch Schwefelwasserstoff in reichlicher Menge entwickelt. Ist die Reaction zu Ende, so wird die Flüssigkeit mit Natronlauge bis zur Lösung des Zinkhydrats versetzt, die alkoholische Schichte abgehoben, der Alkohol im Wasserbade verdampft und die zurückbleibende Base, welche sich in Gestalt von Oeltropfen abscheidet, in Aether aufgenommen. Nachdem der Aether verdampft ist, bleibt die Base als Oel zurück, das sehr leicht Kohlensäure aus der Luft anzieht. Mit Chlorwasserstoffsäure liefert sie ein sehr gut und sehr leicht krystallisirbares Salz, mit Platinchlorid ein in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches krystallisirtes Doppelsalz $2(C_{10}H_{15}N.HCl)PtCl_4$.

Die hier vorliegende Base, welche man mit dem Namen Cumylamin bezeichnen könnte, ist offenbar identisch mit dem primären Monamin, welches schon früher Rossi (Ann. Ch. Pharm., Suppl. 1, 141) bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Chlorid des Cuminalkohols erhalten hat. Zu dem von Barlow dargestellten isomeren Cymidin (Ann. Ch. Pharm. 148, 245) steht das Cumylamin in derselben Beziehung wie das Benzylamin zu dem Toluidin. (Deut. chem. G. Berlin 1869, 185.)

Ueber Trimethylglycerammonium. Von V. Meyer. — Lässt man Trimethylamin auf Glycerinmonochlorhydrin einwirken, so tritt folgende Umsetzung ein: $N(CH_3)_3 + C_3H_5.(OH)_2.Cl = N(CH_3)_3.C_3H_5(OH)_2Cl$.

Monochlorhydrin wurde mit Trimethylamin, welches durch Kälte verflüssigt war, in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade erhitzt. Nach längerer Einwirkung war alles Trimethylamin, welches anfangs als eine wasserhelle Schicht über dem Chlorhydrin schwamm, verschwunden und an dessen Stelle hatten sich feine weisse Nadeln gebildet. Diese wurden vom überschüssigen Chlorhydrin getrennt, in Wasser gelöst und nach passender Reinigung die Lösung mit Goldchlorid versetzt. Die so erhaltene Goldverbindung besteht hauptsächlich aus einem krystallisirenden Doppelsalze, welches durch seine grössere Löslichkeit in Wasser von einem gleichzeitig gebildeten amorphen Goldsalze getrennt wurde. Ersteres ist das Golddoppelsalz der gesuchten Base: $AuCl_3N(CH_3)_3C_3H_5(OH)_2Cl$.

Das Trimethylglycerammoniumchlorid-Goldchlorid bildet kleine, orangefarbene, stark glänzende Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus Wasser

-ein erhalten werden. Auch in absolutem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich. Dasselbe ist schmelzbar; kleine Verunreinigungen bewirken, dass dasselbe schon in siedendem Wasser schmilzt; im reinen Zustande schmilzt es erst bei etwa 190° zu einem dunkelgelben Oele. Mit trocknem Aetzkalk erhitzt, verkohlt es unter Freiwerden von Trimethylamin. Das Trimethylglycerammoniumchlorid selbst bildet weisse, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, die bei lange andauerndem Kochen mit Barytwasser allmälig unter Bildung von Trimethylamin zersetzt werden.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 186.)

Ueber ein Mittel zur gänzlichen Beseitigung des Stossens siedender Flüssigkeiten. Von E. Winkelhofer. — Der Verf. erzeugt in den siedenden, leitend gemachten Flüssigkeiten durch einen electrischen Strom eine Gasentwicklung. (Deut. chem. G. Berlin 1869, 194.)

Zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen der anorganischen Chemie. Von C. W. Blomstrand. — Platincyanürkalium K_2Cy_4Pt bindet Jod mit grosser Leichtigkeit unter Bildung von Jodplatincyankalium $K_2Cy_4PtJ_2$, welches in grossen glänzenden braunen Krystallen erhalten wird. Dasselbe liefert bei Einwirkung der stärkeren Salzbilder die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen unter Abscheidung des Jods. Die Chlorverbindung ist das schon von Knop beschriebene Salz; die Bromverbindung liefert ähnliche grosse Krystalle von gelber Farbe. Entsprechende Salze anderer positiver Metalle werden leicht erhalten. Die meisten sind löslich in Wasser und Alkohol und lassen sich in Krystallen darstellen. $BaCy_4PtBr_2$ krystallisirt in grossen, wie es scheint, quadratischen Tafeln, die Zinksalze in Knben, das Kupfersalz $CuCy_4PtCl_2$ in kleinen quadratischen Pyramiden. Die Säure $(H\text{-}Cy = Cy)_2PtBr_2$ ist sehr leicht löslich und krystallisirt in Nadeln.

Chlor wirkt auf das Baryumsalz $BaCy_4Pt$ noch so, wie Knop für das Kaliumsalz angiebt; Brom zersetzt nur noch das Kaliumsalz, nicht aber das Baryumsalz. Das Zinksalz nimmt sogar Chlor ohne bemerkenswerthe Zersetzung auf u. s. w. Wenn aber mit dem Kaliumsalz zuerst Jod verbunden wird, so lässt sich dieses hernach ohne weitere Zersetzung des Salzes durch Chlor vertreten.

Wird Chlorplatincyanbaryum mit Barytwasser erhitzt oder mit Silbersalz im Ueberschuss gekocht, so wird das Chlor einfach weggenommen und nicht ersetzt. Kaum braucht erwähnt zu werden, dass reducirende Agentien das Chlor abscheiden; H_2S z. B. wirkt wie auf die Gros'sche Base, nur noch leichter.

Die Reaction des Jods auf Goldcyanürkalium ist ungemein characteristisch; KCy_2AuJ_2 entsteht ausserordentlich leicht und lässt sich ohne Schwierigkeit umkrystallisiren, indem die Verbindung in warmem Wasser viel leichter löslich ist als in kaltem. Sie bildet glänzende, braune, haarfeine, lange Nadeln. Die entsprechende Barytverbindung hat Verf. in braunen, stark glänzenden Schuppen erhalten. Die Bromsalze sind röthlich gelb, die Chlorverbindungen fast farblos. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. Uebrigens lässt sich über die Goldsalze fast alles sagen, was soeben über die Platinverbindungen bemerkt wurde; so nimmt das Kupfersalz $Cu(Cy_2Au)_2$ auch Brom ohne Zersetzung auf.

Das salpetrigsaure Platinoxydulkali nimmt Chlor und Brom ohne bemerkenswerthe Zersetzung auf und giebt sehr leicht die gesuchten Salze des vieratomigen Metalls: $(K\text{-}O\text{-}NO = NO\text{-}O)_2PtCl_2$ und $(K\text{-}O\text{-}NO = NO\text{-}O)_2PtBr_2$. Jod wirkt kaum ein. Beide Salze krystallisiren sehr leicht in kurzen Prismen. Das chlorplatinsalpetrigsaure Kali ist hellgelb, während das Bromsalz dunkelgeb ist. Als Uebergangsglied zwischen den gepaarten Nitrosyl- und Ammoniakverbindungen betrachtet Verf. das sogenannte salpetrigsaure Pla-

tinoxydulammoniak von Lang und giebt demselben die Formel: ($H_3N = NO-O)_2Pt$. Nach dieser Auffassung muss dasselbe Additions-Verbindungen liefern. Solche entstehen nun auch sehr leicht und sie krystallisiren ausgezeichnet hübsch, das Bromsalz ($H_3N = NO-O)_2PtBr_2$ in rothgelben, das Chlorsalz in glänzenden strohgelben Prismen. Es sind dieses Salze einer wirklichen Base. In ihnen lässt sich das Chlor und Brom leicht gegen Sauerstoffsäuren vertauschen, was bei den negativen Complexen von NC und NO nicht ausführbar ist. Das Sulphat ($H_3N = NO-O)_2-Pt-O_2-SO_2$ krystallisirt in gelben Nadeln.

Verf. glaubt, dass in den Rhodanplatinverbindungen das Platin an Schwefel und nicht an Stickstoff gebunden ist. Es ist also wenig bemerkenswerth, dass Brom oder Chlor zur Lösung des Rhodanürsalzes gesetzt, nur das Entstehen des Rhodanidsalzes (K-S-Cy = Cy-S$)_2$-Pt-(S-Cy$)_2$ hervorrufen. Das Platinkaliumsalz existirt zwar, aber es zersetzt sich sehr leicht unter Abscheidung eines braunen amorphen Körpers. Ein Kobaltkaliumsalz der Cyansäure (K-O-Cy = Cy-O$)_2$Co krystallisirt leicht in ausgezeichnet schönen, lasurblauen, grossen quadratischen Tafeln oder Pyramiden.

(Deut. chem. G. Berlin. 1869, 202.)

Ueber Binitrokresol. Von C. A. Martius und H. Wichelhaus. — Seit einiger Zeit kommt unter dem Namen Victoria-Gelb oder Anilin-Orange ein rothes Pulver als Farbstoff in den Handel, welches intensiv gelbe Lösungen liefert und im allgemeinen Verhalten Aehnlichkeit mit Binitronaphtol-Verbindungen zeigt. Dieser Farbstoff ist beinahe reines Binitrokresol-Salz. Das daraus abgeschiedene Binitrokresol löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroin, sowie in heissem Wasser, und wird bei langsamem Erkalten oder Verdunsten dieser Lösungen in nur schwach gelblich gefärbten Krystallen erhalten, die bei nicht hinreichender Menge der Lösungsmittel unter den letzteren zu öligen Massen zusammenschmelzen, aber bald wieder erstarren. Im trocknen Zustande schmilzt die Verbindung erst bei 109—110°. Das Silbersalz ist ziemlich schwer löslich und scheidet sich bei langsamem Erkalten einer Mischung von Binitrokresol in Ammoniak-Lösung und salpetersaurem Silber in wohlausgebildeten, orangerothen Nadeln ab. Die Eigenschaften dieses Binitrokresols stimmen mit den bisherigen Angaben nicht überein.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Toluidin erhielten die Verff. ein Binitrokresol mit den von Beilstein und Kreusler angegebenen Eigenschaften. Die auf diese Weise erhaltenen gelblichen Krystalle, die durch Ueberführung in Salze gereinigt wurden, schmelzen bei 84°. Das Silbersalz besass die Zusammensetzung des Binitrokresol-Silbers; dasselbe unterscheidet sich im äussern Ansehn von dem oben beschriebenen dadurch, dass es in feineren und dunkler gefärbten Nadeln krystallisirt, die ein eigenthümliches Irisiren zeigen.

Das Verfahren, welches Duclos befolgte, lieferte demselben ein Gemenge von Nitroproducten, aus denen nur schwierig Binitrokresol abzuscheiden war. Das Binitrokresol erfährt eine ähnliche Umwandlung durch Einwirkung von Cyankalium, wie die Pikrinsäure; man erhält eine tief purpurroth gefärbte Lösung, aus der sich nur schwierig Krystalle gewinnen lassen und die bei Zusatz von Säuren gelatinöse Massen ausscheidet. Durch Zinn und Salzsäure wird unter Reduction der Nitrogruppen das Doppelsalz einer Base in schönen Krystallen erhalten. Die Lösungen derselben färben sich schon an der Luft und werden durch Oxydationsmittel lebhaft geröthet.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 206.)

Ueber die Pyroschleimsäuregruppe. Von H. Limpricht. — Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass man die Verbindungen dieser Gruppe ungezwungen von einem Kohlenwasserstoff

$$\begin{array}{c} HC = CH \\ | \quad\;\; | \\ HC = CH \end{array}$$

ableiten kann. (Deut. chem. G. Berlin. 1869. 211.)

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf mehrfach gechlorte Kohlenwasserstoffe. Von A. Oppenheim. — Aethylenchlorid und Methylchloracetol werden bei 130°, Aethylidenchlorid bei 100° durch Schwefelsäure zersetzt. Das Verhalten des Methylchloracetols $C_3H_6Cl_2$ ist um so auffallender, als dies Chlorid bekanntlich mit der grössten Leichtigkeit Salzsäure abgiebt und in gechlortes Propylen übergeht, welches seinerseits unter Chlorwasserstoffaustritt mit einem Schwefelsäurereste und einem Molecül Schwefelsäure zu einer Verbindung zusammentritt, die mit Wasser Aceton bildet. Das Methylchloracetol geht schon im Entstehungszustande bei der Behandlung von Aceton mit Fünffach-Chlorphosphor theilweise in gechlortes Propylen über. Man erhält zwei Chlorüre, welche sich durch Fractionirung nicht ganz vollständig trennen lassen. Das verschiedene Verhalten der Schwefelsäure gegen dieselben erlaubt diese Trennung zu vervollständigen. Die Säure nimmt aus dem Gemenge das niedere Chlorür in der beschriebenen Form auf, und das höhere lässt sich rein von der gepaarten Säure abdestilliren.

Wenn man *Chlorobenzol* $C_6H_5.CHCl_2$ in der Kälte mit Schwefelsäure mengt, so entweicht Salzsäure, ohne dass sich die Flüssigkeit färbt. Bei Anwendung von zwei Molecülen Schwefelsäure auf ein Molecül Chlorobenzol vollendet sich die Reaction rasch durch Erwärmen auf etwa 50°. Wasserzusatz zerlegt das Gemisch sofort in Schwefelsäure und *Bittermandelöl*, welches sich durch Abheben oder Destilliren rein gewinnen lässt. 28 Grm. Chlorobenzol gaben 15 Grm. trocknes Bittermandelöl neben etwas Benzoësäure, während die Theorie 19 Grm. erfordert. Man hat:

$$1.\ C_6H_5.CHCl_2 + 2H_2SO_4 = 2HCl + C_6H_5.CH(HSO_4)_2$$
$$2.\ C_6H_5.CH(HSO_4)_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + C_6H_5.CHO.$$

Da das ungesättigte Chlorallyl C_3H_5Cl sich mit Schwefelsäure direct verbindet, wurde das *gechlorte Chlorallyl* $C_3H_4Cl_2$ derselben Reaction unterworfen. Dieser Körper, welcher durch Einwirkung von Kali auf Trichlorallyl entsteht und auf den Verf. zurückkommen wird, verbindet sich jedoch nicht mit Schwefelsäure. Er wird bei 130° von derselben zersetzt.

Mit höheren Chloriden, wie Chloroform, Trichlorallyl, den Chlorkohlenstoffen C_2Cl_4 und C_2Cl_6 ergeben sich keine einfache Umsetzungen.

(Deut. chem. G. Berlin. 1869, 212.)

Zur Constitution des Epichlorhydrins. Von L. Darmstädter. — Wird zu Epichlorhydrin ein Moleculargewicht Phosphorchlorid gemischt und unter Abkühlen ein Moleculargewicht Brom in kleinen Portionen zugegeben, so entsteht eine nach mehrmaliger Rectification bei 110° siedende und eine zwischen 195 und 200° übergehende schwerere Flüssigkeit. Erstere erwies sich als Phosphoroxychlorid, letztere ist $C_3H_5Br_2Cl$. Es ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem, an Dichlorhydrin erinnerndem Geruch. Ihr spec. Gewicht ist 2,004 bei 15°. Sie ist sowohl dem Siedepunct als den übrigen Eigenschaften zufolge identisch mit dem bereits von Berthelot und de Luca und Reboul beschriebenen Dibromchlorhydrin (Chlorhydrodibromhydrin). (Deut. chem. G. Berlin. 1869, 214.)

Ueber die Constitution der natürlichen Tantal- und Niobverbindungen. Von C. Rammelsberg. — Der *schwarze* Yttrotantalit von Ytterby besteht aus 45,3 Ta_2O_5, 14,08 Nb_2O_5, 21,18 YO, 5,46 CaO, 4,88 FeO, 3,09 UO, 0,4 MgO und 4,86 H_2O. — Das Atomverhältniss von Ta, Nb und den $\overset{II}{R}$ ist = 2 : 3, der Yttrotantalit ist mithin ein basisches Salz, $\overset{II}{R}_3(Ta,Nb)_2O_8$ + 2H_2O oder vielmehr $R(TaNb)_2O_6 . 2H_2RO_2$. Miasker Pyrochlor besteht als Mittel von vier Analysen aus: 53,2 Nb_2O_5, 10,47 TiO_2, 7,56 ThO_2, 7,0 CeO (La,Di), 14,2 CaO, 0,25 MgO, 1,84 FeO(Mn), 5,0 Na_2O.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 216.)

Ueber Dinitronaphtalin. Von A. de Agniar. — Der Verf. hat das von Darmstädter und Wichelhaus beschriebene Dinitronaphtalin ebenfalls erhalten und bestätigt die Angaben dieser Chemiker. Dieses Dinitronaphtalin, behandelt mit rauchender Salpetersäure, gab ein mehr nitrirtes Product, welches aber ganz verschieden von dem vom Verf. und Lautemann dargestellten Trinitronaphtalin ist. (Deut. chem. G. Berlin 1869, 220.)

Darstellung von Antimonoxyd. Von W. Lindner. — Gepulvertes natürliches Schwefelantimon wird mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Eisenchlorid, unter Zusatz von etwas Salzsäure, gekocht. Ohne jedes Auftreten schädlicher Gase ist in kurzer Zeit das Antimon gelöst und aller Schwefel ausgeschieden. Durch Verdünnen der Lösung mit Wasser und Auswaschen des Niederschlages erhält man ein sehr reines Algarothpulver, woraus durch Soda das reine Antimonoxyd erhalten werden kann.

(Jacobson's chem.-techn. Repert. 1868. 1, 92.)

Verhalten von Chlor, Brom und Jod gegen Uebermangansäure. Von W. Lindner. — Versetzt man die Lösung eines *Jodides* mit einem Tropfen einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat, so tritt sofort eine Reduction des Letzteren ein, in Folge der Bildung von Jodsäure. Die neutrale oder *alkalische* Lösung eines *Bromids* verändert die Farbe des Reagenzes nicht. Säuert man aber die Lösung mit Salpetersäure schwach an, so erfolgt dieselbe Erscheinung wie beim Jodide. Die Lösung eines *Chlorides* endlich wirkt weder alkalisch noch angesäuert auf das Permanganat ein. Diese Reactionen können demnach nur in einzelnen Fällen mit Vortheil zur Unterscheidung der Haloide angewendet werden, doch ist die Reaction auf Br und J fast noch schärfer als die mit Silbersalzen.

Versetzt man eine Barytlösung mit Kaliumpermanganat und hierauf mit KJ, so erhält man einen schönen grünen Niederschlag von mangansaurem Baryt. (Jacobson's chem.-techn. Repert. 1868. 1, 102.)

Aufbewahrung der Jodwasserstoffsäure. Von R. Böttger. — Hält man dieselbe über Kupferdrehspähne, so bleibt sie fortdanernd weiss. Das gebildete Jodkupfer löst sich nicht in der überstehenden Säure. Braun gewordene Säure wird durch Schütteln mit Kupferdrehspähnen völlig entfärbt.

(Jacobson's chem.-techn. Repert. 1868. 1, 121.)

Bemerkung zu der Abhandlung von Rümpler (diese Zeitschr. N. F. 5, 151). Die *Kupfer*bestimmung vermittelst KJ ist zuerst von de Haen vorgeschlagen (Ann. Ch. Pharm. 91, 237). Die *Eisenoxyd*bestimmung mit KJ hat C. D. Braun (Zeitschr. analyt. Chem. 3, 452) in Anwendung gebracht. B.

Ueber einige Eigenschaften des Phosphorsulfochlorids. Von Chevrier. — Das Phosphorsulfochlorid $PSCl_3$ ist ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum von heftigem, reizendem, in verdünntem Zustande

jedoch nicht unangenehmem Geruch. Siedep. 124,5° (unter 750 Mm. Druck). Seine Dämpfe greifen die Augen und Respirationsorgane stark an. Spec. Gewicht = 1,636 bei 20°. Sein Dampf ist schwer verbrennbar und bildet mit Sauerstoff ein schwach explosives Gemenge. Durch den electrischen Strom wird es nicht zersetzt. Beim Durchleiten durch eine mit Porzellanstücken gefüllte rothglühende Porzellanröhre zersetzt es sich theilweise in PCl_3 und S. Es ist stark lichtbrechend. Brechungsindex für die gelbe Natriumlinie = 1,5593. Dampfdichte gefunden = 5,9, berechnet 5,85. Von Wasser wird es langsam in Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt. Chlor verwandelt es in PCl_5 und SCl_2. Jod und Schwefel lösen sich darin besonders in der Wärme leicht. Arsen, Antimon und Zinn sind ohne Einwirkung darauf. Die Metalle wirken in der Kälte nicht, beim Siedepunct wirkt nur Quecksilber ein. Es bildet sich Quecksilberchlorid, Schwefel und unzweifelhaft etwas Phosphorquecksilber. Natrium und Kalium zersetzen das Sulfochlorid selbst bei Siedhitze nicht, lässt man aber einige Tropfen desselben auf die in einer Proberöhre geschmolzenen Metalle fallen, so findet sehr starke Einwirkung statt. Bei Anwendung von Kalium wird die Röhre fast immer zerschmettert, mit Natrium bildet sich ein Sublimat von Schwefel und ein Gemenge von Chlor- und Phosphornatrium. Von wasserfreien trocknen Metalloxyden wirken nur Quecksilber- und Silberoxyd ein. Giesst man das Sulfochlorid tropfenweise auf gelbes Quecksilberoxyd, so sublimirt unter heftiger Reaction Quecksilberchlorid und es bleibt eine gelblich weisse Verbindung zurück, die in Wasser unlöslich ist, nach längerer Zeit sich damit aber unter Bildung von Schwefelquecksilber und Metaphosphorsäure zersetzt. Die Verbindung ist danach sulfoxyphosphorigsaures Quecksilber. Wendet man rothes Quecksilberoxyd an, so muss man erhitzen, um dasselbe Resultat zu erhalten. Mit überschüssigem Sulfochlorid findet selbst beim Erhitzen keine weitere Zersetzung mehr statt. Silberoxyd wirkt in derselben Weise; es ist nöthig, dass man gelinde erwärmt und umschüttelt. Die Einwirkung des Sulfochlorids auf Hydrate ist von Würtz studirt. Kupferoxydhydrat wirkt schon in der Kälte, die anderen Hydrate jedoch wirken schwieriger ein. Immer entsteht ein sulfoxysaures Salz und ein Chlormetall. Conc. Salpetersäure wirkt schon in der Kälte stark ein und verwandelt das Sulfochlorid in Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelsäure. Eine conc. Lösung von übermangansaurem Kali wird augenblicklich entfärbt Es scheidet sich Mangansuperoxyd ab und die Lösung enthält sulfophosphorsaures Kali neben Chlorkalium. Lässt man das Sulfochlorid tropfenweise auf geschmolzenes essigsaures Natron fallen, so destillirt unter heftiger Reaction eine farblose, in Wasser unlösliche, aber davon zersetzt werdende, nach Katzenharn riechende Flüssigkeit über, welche der Verf. nicht näher untersucht hat. (Compt. rend. 68, 1174.)

Ueber die Auffindung von Phosphorsäure in den durch Königswasser nicht zersetzbaren Verbindungen in Ackererden. Von P. de Gasparin. — Der Verf. wendet die von Berzelius für die Analyse der phosphorsauren Thonerde vorgeschlagene Methode mit einigen Modificationen an und verfährt auf folgende Weise: 10 Grm. Ackererde werden mit verdünnter Salzsäure behandelt, so lange noch Aufbrausen stattfindet, dann mit 60 Grm. Königswasser (15 Grm. HNO_3 und 45 Grm. ClH) auf dem Wasserbade digerirt und zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit etwas verdünnter Salzsäure übergossen eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann rasch mit kaltem Wasser verdünnt, filtrirt und mit siedendem Wasser gewaschen. Der getrocknete, geglühte und zerriebene Filterrückstand wird mit kohlensaurem Natron (durch Glühen des dreifachen Gewichtes reinen doppelt kohlensauren Natrons erhalten) gemischt und eine halbe Stunde im Platintiegel mit der einfachen Weingeistflamme zum Rothglühen erhitzt, dann die Masse in Wasser vertheilt und 48 Stunden mit einem grossen Ueberschuss von anderthalb-kohlensaurem Ammoniak digerirt. Darauf

filtrirt man und wäscht mit Wasser. Zu der Lösung wird ohne vorherige Ansäuerung das Magnesiagemisch (aus $1MgSO_4$, $1NH_4Cl$, $4NH_3$ und $8H_2O$ bereitet) gesetzt. Der Niederschlag, welcher alle Phosphorsäure enthält, wird stark geglüht und mit verdünnter Salzsäure behandelt, worin er sich unter Zurücklassung von etwas Kieselsäure und Thonerde leicht löst. Die salzsaure Lösung wird mit mehr verdünnter Salzsäure versetzt und darauf mit Ammoniak übersättigt. Nach 24 Stunden ist die ganze Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. (Compt. rend. 68, 1176.)

Ueber die Löslichkeit des Schwefels im Steinkohlentheeröl. Von E. Pelouze. — Das Steinkohlentheeröl (die Versuche des Verf. wurden mit dem bei 146—200° siedenden Theil angestellt) löst in der Kälte nur eine sehr geringe Menge Schwefel, 100 Th. Oel etwa 2 Th. Schwefel, während es in der Nähe des Siedepunctes nahezu die Hälfte seines Gewichtes auflöst. Beim Erkalten scheidet sich der gelöste Schwefel in Octaëdern ab. Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass man in einzelnen Fällen diese Eigenschaft mit Vortheil zur Gewinnung des Schwefels verwenden kann. (Compt. rend. 68, 1179.)

Verbindungen des Brechweinateins mit salpetersauren Salzen. Von J. F. Martenson. — Schüttet man in eine ziemlich gesättigte kalte Lösung von Natronsalpeter Brechweinsteinpulver, so lange als noch davon aufgenommen wird, so schiessen nach einiger Zeit wohl ausgebildete, ziemlich grosse Krystalle an, die aus Antimonoxyd, Kali, Weinsäure, Natron und Salpetersäure bestehen. Das so erhaltene monokline, farblose, nicht verwitternde Salz besteht aus 3 Acq. salpetersaurem Salz und 5 Aeq. Brechweinstein. Das Salz enthält, bei 120° getrocknet: 35,70 Proc. SbO_3; 13,50 KO; 4,50 NaO; 37,00 T und 7,84 NO_5 (O = 8 u. s. w.). Folgende, der beschriebenen sehr ähnliche Verbindungen sind vom Verf. noch dargestellt worden. II. Die blaue Kupferverbindung enthält: 32,40 Proc. SbO_3; 11,55 KO; 7,40 CuO; 32,30 T; 10,17 NO_5. III. Die Magnesiaverbindung: 37,55 Proc. SbO_3; 12,02 KO; 6,47 MgO; 33,70 T und NO_5 (?). Die Verbindungen mit salpetersaurem Ammon, Kalk, Strontian, Cadmium krystallisiren schwierig aus der syrupdicken Lösung, besser bei Zusatz von Alkohol. Das Barytsalz bildet glänzende, weisse schwer lösliche Schuppen, das Mangansalz ist röthlich, das Nickelsalz grün. Alle drei Salze krystallisiren gut. Ebenfalls das Bleisalz. Bringt man salpetersaure Eisenoxydlösung mit Brechweinstein zusammen, so löst sich letzterer bei einiger Vorsicht wohl, es bilden sich auch beim längern Stehen in der Kälte Krystalle, die aber nicht von der Mutterlauge zu trennen sind. Versucht man einzudampfen, so trübt sich die Lösung stark und die Weinsäure wird lebhaft von der Salpetersäure oxydirt. Salpetersaures Kali scheint mit Brechweinstein keine Verbindung einzugehen. Wird Brechweinsteinlösung zu Boraxlösung gebracht, so wird sämmtliches Antimonoxyd verdrängt und es bildet sich sogenannter Tatarus boraxatus, der sich mit überschüssigem Brechweinstein vereinigt und dann in Tetraedern auskrystallisirt. Auch mit chlorsauren Salzen scheint der Brechweinstein Verbindungen einzugehen. (Pharm. Z. f. Russland. 1869, 20.)

Weinsäurebestimmung als weinsaurer Kalk. Von J. F. Martenson. — Zunächst hat der Verf. bestimmt, dass 1 Th. weinsaurer Kalk in 2388,26 Th. Wasser löslich ist, dagegen kaum löslich in 85 Proc. Alkohol, bedeutend löslich aber in Salmiak- und Chlorcalciumlösung. Die Bestimmungen fallen sehr genau aus bei folgendem Verfahren: Man löst das bei 100° getrocknete Salz in einer kleinen Porcellanschale mit fehlerfreier Glasur in wenig Wasser, setzt neutrale Chlorcalciumlösung und einige Tropfen Kalkwasser unter Vermeidung von Ueberschüssen zu, rührt, ohne die Wände zu berühren, um und lässt einige Stunden stehen. Dann bringt man die

über dem krystallinischen Niederschlag stehende Flüssigkeit auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, lässt sie ganz ablaufen, bringt den Niederschlag mit wenig Alkohol auf das Filter, lässt die Lauge ganz ablaufen und wäscht mit Alkohol aus, trocknet den Niederschlag bei 100° und wägt als $C_8H_5O_{10}.2CaO + 8HO$ (C = 6 u. s. w.). (Pharm. Z. f. Russl. 1869, 23.)

Ueber eine neue Quelle für die ersten Glieder der Fettsäurereihe, namentlich für die Propionsäure. Von Barré. — Wenn man die wässerige, durch Destillation des Holzes erhaltene Flüssigkeit mit Soda neutralisirt und die grösste Menge des essigsauren Natrons auskrystallisiren lässt, so erhält man eine Mutterlauge, die stark nach Melasse riecht und nach hinreichender Concentration kein essigsaures Natron mehr liefert. Setzt man das Eindampfen fort, so erstarrt sie zu einer undeutlichen hygroskopischen Masse. Diese enthält die Natronsalze der Homologen der Essigsäure. Um diese von einander zu trennen, hat der Verf. die Aether dargestellt und der fractionirten Destillation unterworfen. So wurden 6 verschiedene Flüssigkeiten erhalten: 1. zwischen 55 und 58°, 2. zwischen 74 und 77°, 3. zwischen 95 und 98°, 4. zwischen 114 und 119°, 5. zwischen 133 und 136° und 6. zwischen 162 und 165°. Aus den 6 Aethern wurden Baryumsalze dargestellt. Das Salz aus 1 hatte die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des ameisensauren Baryums, das aus 2. die des essigsauren Baryums. Das Salz aus 3. krystallisirte in sehr gut ausgebildeten schiefen Prismen. Bei 100° verliert es sein Wasser, zersetzt sich aber gleichzeitig etwas und hinterlässt beim nachherigen Behandeln mit Wasser einen unlöslichen Rückstand. Nur durch Verdunsten über Schwefelsäure konnte es in reinem Zustande erhalten werden. Es hatte die Zusammensetzung $(C_3H_5O_2)_2Ba + H_2O$. Das bei 110° getrocknete Bleisalz war eine durchsichtige, syrupförmige, nicht krystallisirbare Masse. Das Salz aus 4. krystallisirte in abgeplatteten Prismen, die unter 100° schmolzen. Auf Zusatz von Salzsäure und Chlorcalcium schied es eine ölige Schicht von Buttersäure ab und gab mit Alkohol und Schwefelsäure Buttersäure-Aether mit dem characteristischen Ananas-Geruch. Der Aether 5. lieferte ein in zarten, an der Luft rasch verwitternden Blättchen krystallisirendes Salz, welches mit Schwefelsäure Valeriansäure von 172—178° Siedepunct gab. Das Baryumsalz aus 6. war schwer krystallisirbar und gab mit Schwefelsäure eine flüssige, in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht, in Alkohol in jedem Verhältniss lösliche Säure, die zwischen 198 und 205° siedet und Capronsäure verunreinigt mit einer kleinen Menge einer höher siedenden Säure war. Bei der trocknen Destillation des Holzes entstehen demnach die 6 ersten Glieder der Fettsäurereihe, von diesen tritt die Ameisensäure nur in sehr kleiner Menge auf, die Essigsäure ist die bei weitem vorwiegende, die Quantität der anderen Säuren ist um so geringer, je höher ihr Moleculargewicht ist. Die Propionsäure findet sich in den Mutterlaugen vom essigsauren Natron, aber noch in so ansehnlicher Menge, dass sie sich practisch mit Vortheil daraus gewinnen lässt. Die Reindarstellung derselben gelingt am besten auf die oben beschriebene Weise durch Ueberführung der Natronsalze in Aether und fractionirte Destillation dieser. (Compt. rend. 68, 1222.)

Ueber Turacin, ein thierisches kupferhaltiges Pigment. Von A. H. Church. — Aus 4 Species von Turaco (Pisangfressern) hat der Verf. ein eigenthümliches rothes Pigment erhalten, welches in ungefähr 15 der primären und secundären Flügelfedern dieser Vögel vorkommt, daraus mit verdünnten Alkalien ausgezogen und aus dieser Lösung unverändert durch Säuren wieder gefällt werden kann. Es unterscheidet sich von allen bis jetzt bekannten Pigmenten dadurch, dass es 5,9 Proc. Kupfer enthält, welches ohne Zerstörung des Farbstoffes nicht daraus entfernt werden kann. Das Spectrum (dieses Pigmentes, welches der Verf. *Turacin* nennt, zeigt

zwei schwarze Absorptionsstreifen. Es besitzt constante Zusammensetzung, selbst wenn es von Vögeln verschiedener Gattung und Species, wie z. B. von Musophaga violacea, Corythaix albo-cristata und C. porphyreolopha stammt. (Chem. News 19, 265.)

Neue und allgemeine Methode der Bildung und Darstellung der Nitrile. Von L. Henry. — Durch Einwirkung von Phosphorsulfid (P_2S_5) verwandeln sich die Amide ganz glatt in die Nitrile, gleichzeitig bildet sich Phosphorsäure-Anhydrid und Schwefelwasserstoff. Die Reaction erfolgt nicht in der Kälte, man muss gelinde erwärmen. Das geeignetste Verhältniss ist das theoretische: 1 Mol. P_2S_5 auf 5 Mol. des Amids.

Acetamid. Das Gemenge von Amid und Sulfid wird in eine geräumige, tubulirte, mit Thermometer versehene Retorte gebracht, diese darauf mit einem Kühler verbunden und gelinde erwärmt. Die Masse schmilzt zu einem braunen Liquidum und bald beginnt eine ziemlich heftige Reaction. Es findet eine lebhafte Entwicklung von Schwefelwasserstoff statt, wodurch die Masse sich aufbläht und gleichzeitig destillirt eine leicht bewegliche rothgelbe Flüssigkeit über, wobei das Thermometer ungefähr 80° zeigt. Ist diese erste Phase der Operation vorüber, so destillirt man, am besten aus einem Oelbade ab. In der Retorte bleibt eine schwärzliche, feste, aufgeblähte Masse zurück. 123 Grm. Acetamid lieferten 45 Grm. Rohproduct. Die theoretische Menge ist 85 Grm. Um das stark nach Schwefelwasserstoff riechende Acetonitril zu reinigen, wurde es mit conc. Natronlauge geschüttelt, worin es sich wenig oder gar nicht löst, dann mit Bleiglätte digerirt und mit Chlorcalcium entwässert. Schon bei der ersten Destillation ging es fast vollständig zwischen 80—85° über und durch abermalige Destillation wurde sehr leicht reines, bei 82° siedendes Acetonitril erhalten.

Benzamid. Der Versuch wurde in derselben Weise ausgeführt und es traten dieselben Erscheinungen auf, nur blähte sich die Masse bei der ersten Phase der Zersetzung nicht so stark auf. Die Operation verlief sehr regelmässig und das durch Schütteln mit Natronlauge gereinigte Product ging fast vollständig und constant bei 187° über und war reines Benzonitril. Die Ausbeute betrug 40—50 Proc. der theoretischen Menge. — Nach dem Erkalten bleibt in der Retorte neben Phosphorsäure-Anhydrid, eine braune, anfänglich zähe aber allmälig hart und spröde werdende Masse. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether und sublimirt über 360°. Der Verf. will diesen Körper näher untersuchen und zweifelt nicht daran, dass er identisch mit dem von Cloez entdeckten Kyaphenin ist. — Directe Versuche ergaben, dass es in Bezug auf die Ausbeute und Regelmässigkeit der Reaction vortheilhaft ist, mehr als die theoretische Menge von Phosphorsulfid anzuwenden. Der Verf. macht schliesslich noch darauf aufmerksam, dass man das Phosphorsulfid nach der vortrefflichen Methode von Kekulé sehr leicht und sehr rasch darstellen kann, viel leichter als das Phosphorsäure-Anhydrid und deshalb gerade dürfte diese Reaction mit Vortheil zur Bereitung der Nitrile angewandt werden.

(Compt. rend. 68, 1273.)

Ueber die chemische Constitution der Stärke. Von Musculus. — Es ist bekannt, dass beim Erhitzen von Stärke mit Eisessig in verschlossenen Gefässen auf 100° lösliche Stärke entsteht. Wendet man aber eine etwas (mit $^1/_{10}$ Wasser ungefähr) verdünnte Essigsäure an, so erhält man ein Gemenge von Glycose mit einem unlöslichen Rückstand, der auf den ersten Blick von der Stärke nicht verschieden zu sein scheint. Unter dem Mikroskop betrachtet, haben die Körner nahezu ihre Form beibehalten, aber sie färben sich mit Jod nicht blau, sondern röthlich. In siedendem Wasser lösen sie sich theilweise ohne Kleisterbildung und Jod färbt die Lösung violett. Der Versuch gelingt am besten mit Kartoffelstärke. Nach dem vollständigen Auswaschen mit kaltem Wasser hat der Rückstand ein ge-

latinöses Ansehen, beim Trocknen wird er hornartig. Er besteht grossentheils aus unlöslichem Dextrin. Mit einer Lösung von Diastase liefert er neben einem Rückstande Zucker, jedoch nicht mehr als 23 Proc. und diese durch den Versuch gefundene Zahl ist jedenfalls noch zu hoch, da das unlösliche Dextrin immer noch unangegriffene Stärkekörner beigemengt enthält. Uebrigens ist auch die Spaltung mit Essigsäure keine glatte, neben Traubenzucker und Dextrin entsteht immer eine gewisse Menge von löslicher Stärke und auch ein Theil des Dextrins geht in Lösung. Die geringste Menge von Zucker, welche der Verf. aus einem von Stärke ganz befreiten Dextrin erhalten hat, beträgt 20 Proc. Auch beim Erhitzen von Kartoffelstärke mit reinem Eisessig bildet sich etwas unlösliches Dextrin. Der Rückstand, den das unlösliche Dextrin beim Behandeln mit Diastase hinterlässt, besteht aus dem am festesten organisirten, der Cellulose ähnlichen Theil der Stärke; er färbt sich mit Jod gelblich roth und nach vorherigem Befeuchten mit conc. Schwefelsäure, schön blau, dieser Körper gleicht in seinen Eigenschaften sehr der Amyloïdsubstanz, welche man im thierischen Organismus nach gewissen Krankheiten findet, während der von der Diastase gelöste Theil mit dem Glycogen identisch zu sein scheint.

(Compt. rend. 68, 1267.)

Untersuchungen über die Aether des Phenols. Von E. Lippmann. — 1. *Aethylen-Diphenol.* [1]) Ein in absolutem Alkohol gelöstes Gemenge von 1 Mol. Aethylenbromür und 2 Mol. Phenol-Kalium wurde 1—2 Stunden im Wasserbade am aufwärts gerichteten Kühler erhitzt. Die in der Hitze flüssige Masse erstarrte beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen, die durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol von Bromkalium befreit wurden. Das Aethylen-Diphenol krystallisirt in kleinen, oft irisirenden Blättchen, es schmilzt bei 95°, ist vollständig unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol und in kaltem Chloroform. Die Analyse ergab die Formel $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O_2$. — Da das Phenol-Kalium immer kleine Mengen von kaustischem Kali enthält, so bildet sich bei der Reaction als Nebenproduct eine entsprechende Menge von C_2H_3Br, welches gasförmig entweicht.

2. *Aethylen-Diphenolsulfosäure.* Diese Säure bildet sich, wenn man zu dem auf 120° erhitzten Aethylen-Diphenol das Doppelte oder 3 fache Gewicht conc. Schwefelsäure setzt. Die Masse röthet sich und wird fest. Um die Einwirkung zu Ende zu führen, muss man noch einige Zeit über 100° erhitzen. Das *Bleisalz*, aus der mit Wasser verdünnten Masse mit kohlensaurem Blei bereitet, krystallisirt in Blättern, die in heissem Wasser löslich, in kaltem unlöslich sind. Bei 120° getrocknet hatte es die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_6H_4SO_3\\C_6H_4SO_3\\C_2H_4\end{matrix}Pb\right\}O_2$. Das *Baryumsalz* ist ein feines krystallinisches, in siedendem Wasser wenig lösliches Pulver. Nach dem Trocknen bei 120° ist es wasserfrei.

3. *Aethylen-Tetrabromdiphenol.* Eine Lösung von Aethylen-Diphenol in Chloroform wurde tropfenweise mit einer Lösung von Brom in demselben Lösungsmittel versetzt. Es fand sofort reichliche Entwicklung von Bromwasserstoffsäure statt. Zur Beendigung der Reaction wurde das Ganze noch einige Stunden auf 100° in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt. Die Tetrabromverbindung, die in kaltem Chloroform fast unlöslich ist, scheidet sich ab. Sie wird durch Krystallisation aus siedendem Chloroform gereinigt.

---

1) Vergl. Burr diese Zeitschr. N. F. 5, 165. Der Verf. erwähnt, dass diese Arbeit bereits beendigt gewesen sei, als er die Notiz von Burr zu Gesicht bekommen habe. F.

Man erhält sie so in kleinen verfilzten Nadeln, die unter 100° schmelzen. Die Analyse ergab die Formel $\left.\begin{matrix}(C_6H_3Br_2)_2\\ C_2H_4\end{matrix}\right\}O_2$. (Compt. rend. 68, 1269.)

Ueber Mittel, um das Alter einer mit eisenhaltiger Tinte gemachten Schrift zu erkennen. Von F. Carré. — Die eisenhaltigen Tinten erleiden mit der Zeit eine Veränderung, die Schriftzüge werden gelb und um so stärker je älter die Schrift ist. Die organische Substanz verschwindet mehr und mehr und hinterlässt eine eisenhaltige Verbindung, die theilweise von Säuren unangreifbar wird, wenn die Schrift hinreichend alt ist. Imprägnirt man nicht geleimtes Papier mit 12 fach verdünnter Salzsäure, so erhält man darauf unter der gewöhnlichen Presse Copien von Schriftstücken, die 8—10 Jahre alt sind, fast ebenso leicht, wie man durch blosse Anwendung von Wasser Copien von einen Tag alten Schriften erhält. Die Leichtigkeit, mit welcher man Copien erhält, nimmt mit der Zeit ab, eine 30 Jahr alte Schrift gab nur noch eine unlesbare Copie und eine Acte vom Jahre 1787 gab nur kaum wahrnehmbare Spuren. Beim Waschen mit verdünnter Salzsäure findet das Umgekehrte statt. Schriften von einigen Monaten bis zu 10 Jahren verschwinden spurlos, wenn man sie nur einige Tage in der Säure verweilen lässt, während eine Schrift von 30 Jahren noch nach 14 täg. Verweilen in der Säure lesbar blieb. (Compt. rend. 68, 1213.)

Ueber die Acetylenderivate des Mannits. Von E. Grange. — Mannit wurde mit Essigsäure-Anhydrid, welches 10—15 Proc. Eisessig enthielt, zum Sieden erhitzt. Er löste sich nach und nach vollständig und beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer dem Anschein nach krystallinischen Masse, die aus Klümpchen, umgeben von einer syrupförmigen Flüssigkeit, bestand. Das Ganze wurde mit Hülfe eines unvollständigen Vacuums durch Asbest filtrirt und der Rückstand mit absolutem Alkohol gewaschen. So wurde eine feste, weisse, sehr leichte Masse erhalten, die in siedendem Alkohol kaum löslich war, sich beim Erkalten daraus in Flocken abschied, in Aether unlöslich, in Wasser sehr leicht und auch in Essigsäure löslich war, einen bittersüssen Geschmack besass und sehr schwach linksdrehend war. Die Analyse der im Vaccum oder bei 120° getrockneten, dem Anschein nach ganz homogenen Verbindung ergab die Formel $C_{12}H_{23}(C_2H_3O)O_{10}$. Beim Erhitzen auf 120° in einem offenen Gefäss schmilzt sie, stösst weisse Dämpfe aus und verwandelt sich in eine amorphe, feste und durchsichtige Masse, welche, sich selbst überlassen, wieder in die ursprüngliche Verbindung übergeht. Bei der Verseifung liefert die Verbindung eine syrupförmige, wahrscheinlich mit Berthelot's Mannitan identische Substanz, der die Formel $C_{12}H_{24}O_{10}$ zuzukommen scheint. — Lässt man die Einwirkung des Anhydrids länger fortdauern, so erhält man einen dicken Syrup, welcher beim Behandeln mit Wasser weisse Krystallkörner abscheidet, während ein anderer Theil gelöst bleibt. Der Niederschlag kann durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht gereinigt werden. Verdampft man die Mutterlauge im Wasserbade, um die freie Essigsäure zu verjagen, so bleibt ein farbloser, durchsichtiger, fast fester, sehr süss schmeckender, in Wasser, Essigsäure und Alkohol leicht löslicher Syrup zurück, der die Polarisationsebene stark nach links ablenkt; $[\alpha] = 22{,}60°$. Die eben erwähnte krystallinische, optisch unwirksame Substanz hatte, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, die Zusammensetzung des Hexacetyl-Mannits $C_6H_8(C_2H_3O)_6O_6$. Sie schmilzt bei ungefähr 100° und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Die Analyse der syrupförmigen, wahrscheinlich mit dem Acetyl-Mannitan von Berthelot identischen Substanz ergab die Formel $C_6H_8(C_2H_3O)_2O_4 = C_6H_{12}(C_2H_3O)_2O_6 - 2H_2O$. (Compt. rend. 68, 1326.)

Orthonitrodichlorphenol und ein isomeres Dichlorphenol.

Von Otto Seifart.

In Wasser vertheiltes Orthonitrophenol wurde zum Schmelzen erhitzt und unter steter Erwärmung mit Chlor gesättigt. Aus dem Rohproducte wurde das Baryumsalz dargestellt; dieses, durch Kochen mit Thierkohle und öfteres Umkrystallisiren gereinigt, mit Salzsäure zersetzt. Warm abgeschieden bildet die Säure ein schweres, fast farbloses, leicht krystallinisch erstarrendes Oel:

Orthonitrodichlorphenol $C_6H_2Cl_2NO_2OH$. Krystallisirt aus Aether in langen, schwach gelblichen, rhombischen Säulen oder Tafeln. Chloroform lässt es in platten, glänzenden, farblosen Nadeln zurück. Mit Wasser erhitzt schmilzt es, ohne sich merklich zu lösen; Aether, Alkohol und Chloroform nehmen es sehr leicht auf. Es riecht schwach phenolartig, ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und nur in sehr geringem Grade sublimirbar. Sich zersetzend schmilzt es bei 125°.

Ammoniumsalz $C_6H_2Cl_2NO_2ONH_4 + H_2O$. Lange, glänzende, gelbe Nadeln; die über Schwefelsäure, durch den Verlust des Wassers, fast farblos werden. Es ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.

Natriumsalz, $C_6H_2Cl_2NO_2ONa + 5H_2O$. Gelbe, glänzende Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Baryumsalz, $(C_6H_2Cl_2NO_2O)_2Ba + 4H_2O$. Krystallisirt je nach der Concentration der Lösung in braunrothen, metallglänzenden Prismen oder Blättern; auch in hellrothen, flachen Nadeln scheidet es sich aus. In kochendem Wasser löst es sich leicht, in kaltem sehr schwierig.

Calciumsalz, $(C_6H_2Cl_2NO_2O)_2Ca + 9H_2O$. In Wasser leicht lösliche, goldgelbe, glänzende Nadeln oder Blättchen.

Magnesiumsalz, $(C_6H_2Cl_2NO_2O)_2Mg + 10H_2O$. Krystallisirt in rosettenförmig gruppirten, gelben Nadeln. Wasser löst es sehr leicht.

Silbersalz, $C_6H_2Cl_2NO_2O.Ag$. Farblose, verfilzte, am Licht sich rasch gelb färbende Nadeln. In Wasser sehr schwer löslich.

Bleisalz, $(C_6H_2Cl_2NO_2O)_2Pb + 4\frac{1}{2}H_2O$. Sehr schwer lösliche, gezackte, mattgelbe Blättchen, die sehr leicht Wasser verlieren.

Das *Kupfersalz* bildet schmutziggrüne Nadeln, die unter 100° sich schon zersetzen.

Der *Aethyläther*, aus dem Silbersalz mittelst Jodäthyl erhalten, ist ein farbloser, dem Phenol sehr ähnlicher Körper. Schmelzp. 135°.

Orthoamidodichlorphenol. Durch Reduction der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure erhalten. Krystallisirt aus Wasser in schwer löslichen, farblosen, leicht sich bräunenden, gestreiften Blättchen. Alkohol löst es leicht; sehr vorsichtig erhitzt sublimirt es in farblosen Blättchen. Der Schmelzpunct liegt zwischen 165—166°.

Schwefelsaures Orthoamidodichlorphenol, $(C_6H_2Cl_2NH_2OH)_2H_2$

$SO_4 + 3H_2O$. Krystallisirt aus der kochend gesättigten, wässerigen Lösung in sehr langen, seideglänzenden, farblosen, luftbeständigen Nadeln. In heissem Alkohol wenig, in kaltem Wasser kaum löslich.

Salzsaures Orthoamidodichlorphenol, $C_6H_2Cl_2NH_2OH.HCl$. Aus der schwefelsauren Verbindung mittelst Chlorbaryum erhalten. In Wasser und Alkohol sehr leicht, schwieriger in Aether löslich. Krystallisirt aus Wasser in feinen, seideglänzenden; aus Aether, Alkohol in farblosen, kurzen, platten Nadeln. Zersetzt sich leicht in den Lösungen und schmilzt nicht unter 230°. In weissen Blättchen vollständig sublimirbar.

Dichlorphenol, $C_6H_3Cl_2OH$. Ein kalt gehaltenes Gemisch von schwefelsaurem Orthoamidodichlorphenol und verdünnter Schwefelsäure, mit salpetrigsaurem Kalium behandelt, scheidet schwefelsaures Diazodichlorphenol als lichtbraunes Krystallmehl aus; dieses mit Wasser und Soda zum Sieden erhitzt, giebt bei der Destillation mit Schwefelsäure Dichlorphenol. Letzteres scheidet sich aus dem Destillat in feinen, farblosen Nadeln oder als schwach gelblich gefärbtes Oel ab. In Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich. Es riecht unangenehm, durchdringend; schmilzt bei 65°, der Siedepunct liegt zwischen 218—220°.

Göttingen, im Juli 1869.

Ueber Chlornitrophenole.

Von Aug. Faust und Emil Saame.

In 500 Grm. reines Phenol wurden, ohne Abkühlung, 200 Grm. trocknes Chlor geleitet und darauf das gechlorte Phenol allmälig in 1000 Grm. Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht, welche vorher mit 1500 Grm. Wasser verdünnt war, eingetragen. Hierbei war keine auffallende Wärmeentwicklung zu bemerken. Das Gemisch blieb unter öfterem Umrühren 4 Tage kalt stehen, dann wurde das in Klümpchen am Boden liegende nitrirte Chlorphenol gesammelt, gewaschen, in das Natrinmsalz verwandelt, dieses umkrystallisirt, die Säure mit Salzsäure abgeschieden und mit Wasserdämpfen überdestillirt. Wir erhielten so über 200 Grm. Chlornitrophenol, das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, Aether und Chloroform gereinigt wurde.

Chlornitrophenol, $C_6H_4Cl(NO_2)O$, krystallisirt aus heissem Alkohol in Nadeln, aus Chloroform in grossen, hellgelben, triklinen Prismen von der Form des Kupfervitriols. Es riecht stark safranartig und schmilzt zwischen 86—87°. Chloroform und Aether lösen es leicht, Alkohol weniger und Wasser fast gar nicht. Die Salze dieses Chlornitrophenols krystallisiren leicht und schön, sie sind schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem.

Ammoniumsalz, $C_6H_3Cl(NO_2)O.NH_4$, bildet lange orangerothe Nadeln und ist flüchtig mit Wasserdämpfen.

Natriumsalz, $C_6H_3Cl(NO_2)O.Na + H_2O$, krystallisirt in rothen Prismen.

Baryumsalz, $[C_6H_3Cl(NO_2)O]_2Ba + 2H_2O$. Kurze, rothe Prismen.

Silbersalz, $C_6H_3Cl(NO_2)O.Ag$. Bräunlich rothe Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich sind.

Aethyläther, $C_6H_3Cl(NO_2)O.C_2H_5$. Durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl erhalten. Krystallisirt in gelblich weissen Nadeln oder Blättchen, besitzt einen unangenehmen Geruch und schmilzt bei 61—62°.

Salzsaures Chloramidophenol, $C_6H_4Cl(NH_2)O.HCl$. Nach dem Reduciren des Chlornitrophenols mit Zinn und Salzsäure scheidet sich aus der erkalteten Lösung das salzsaure Chloramidophenol zinnfrei aus und wird durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser rein erhalten. Es krystallisirt in weissen Blättchen, die sich leicht in Wasser lösen und luftbeständig sind.

Schwefelsaures Chloramidophenol krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln.

Dichlornitrophenol, $C_6H_3Cl_2(NO_2)O$, entsteht, wenn in obiges Chlornitrophenol noch 1 Atom Chlor eingeführt wird, mit allen dafür von Fischer (diese Zeitschr. N. F. 4, 386) angeführten Eigenschaften. Krystallisirt aus Chloroform in rhomboidischen Tafeln, die bei 121 bis 122° schmelzen.

Baryumsalz, $[C_6H_2Cl_2(NO_2)O]_2Ba + 2H_2O$, bildet orangegelbe Nadeln.

Chlordinitrophenole erhielten wir in zwei isomeren Modificationen.

α Chlordinitrophenol, $C_6H_3Cl(NO_2)_2O$, wird durch Eintragen obigen Chlornitrophenols in rothe Salpetersäure gewonnen. Krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, aus Chloroform in ausgezeichneten grossen monoklinen Prismen, wie Kandiszucker, und hat grosse Neigung Zwillinge zu bilden. Die anfangs glänzenden, gelben Krystalle werden nach einigen Tagen matt. Schmilzt, wie auch Dubois angiebt, bei 81°. — Diese Säure ist schon von Dubois (diese Zeitschr. N. F. 3, 305) aus reinem Chlorphenol von 218° Siedepunct und 41° Schmelzpunct dargestellt und untersucht worden; wir zogen sie nur deshalb mit in unsere Untersuchung, um sie mit dem folgenden *β* Chlordinitrophenol direct vergleichen zu können.

Baryumsalz, $[C_6H_2Cl(NO_2)_2O]_2Ba + H_2O$, krystallisirt in hellgelben, langen, seideglänzenden Nadeln.

Silbersalz bildet lange, rothe Nadeln mit grünem Farbenspiel.

β Chlordinitrophenol, $C_6H_3Cl(NO_2)_2O$. Der Rückstand in der Retorte, von dem das Chlornitrophenol mit Wasserdämpfen abdestillirt war, wurde mit verdünntem Ammoniak heiss ausgezogen, die Lösung filtrirt und mit Salzsäure zersetzt. Es schied sich eine dunkle, theerartige Masse ab. Diese wurde in rothe Salpetersäure eingetragen, die dunkle Lösung durch Wasser ausgefällt und die ausgeschiedene

Säure in das Ammoniumsalz verwandelt. Das Ammoniumsalz wiederholt umkrystallisirt und dann mit Salzsäure zersetzt. Wir erhielten etwa 10 Grm. Säure.

Das *β Chlordinitrophenol* krystallisirt aus heissem Wasser und verdünntem Alkohol in gelblichen Blättchen, aus Chloroform in irregulären sechsseitigen Prismen, die bei 111° schmelzen. Es ist löslicher in heissem Wasser als sein Isomeres.

Ammoniumsalz, $C_6H_2Cl(NO_2)_2O.NH_4 + H_2O$, krystallisirt in gelben Nadeln.

Baryumsalz, $[C_6H_2Cl(NO_2)_2O]_2Ba + 9H_2O$, besteht aus gelben, kurzen Nadeln, die nach dem Austreiben des Krystallwassers ziegelroth werden.

Silbersalz, $C_6H_2Cl(NO_2)_2O.Ag + H_2O$, scheidet sich aus heissem Wasser sehr voluminös in feinen gelben Nadeln aus.

Diese Salze sind ebenfalls leichter löslich in heissem und schwerer löslich in kaltem Wasser.

Wir müssen es, wegen der geringen Menge, in welcher dieses β Chlordinitrophenol auftritt, unentschieden lassen, ob es sich von einem isomeren, noch unbekannten Chlorphenol ableitet, oder ob es aus dem gewöhnlichen Chlorphenol durch verschiedene Stellung der Nitrogruppen entstanden ist. Doch halten wir Ersteres für wahrscheinlicher.

Ferner wollen wir noch erwähnen, dass wir in das flüchtige Nitrophenol (45° Schmelzp.) Chlor und die Nitrogruppe eingeführt und so ebenfalls die drei oben zuerst beschriebenen Säuren: $C_6H_4Cl(NO_2)O$, $C_6H_3Cl_2(NO_2)O$, $C_6H_3Cl(NO_2)_2O$ (81° Schmelzp.) und deren characteristische Derivate dargestellt und analysirt haben. Alle diese Körper zeigten mit denen, aus Chlorphenol dargestellten, vollständige Identität. Die Arbeiten Körner's über Bromnitrophenole (diese Zeitschr. N. F. 4, 322) liessen dies grossentheils voraussehen.

Göttingen, im Juli 1869.

Ueber die Zersetzung des Silberacetats durch Jod und durch höhere Temperatur.

Von K. Birnbaum.

Bourgoin hat vor einiger Zeit (diese Zeitschr. N. F. 4, 112, 122) gezeigt, dass bei der Electrolyse der Hydrate oder Salze der fetten Säuren am negativen Pol das basische Element, am positiven Pole dagegen das Anhydrid der Säure und Sauerstoff auftritt, dass aber die letzten beiden so auf einander einwirken, dass das Hydrat der Säure und gasförmige Producte gebildet werden. Bei der Ameisensäure beobachtete er die einfachen Reactionen: $2CH_2O_2 = C_2H_2O_3$

$+ O + H_2$ und $C_2H_2O_3 + O = CH_2O_2 + CO_2$. Wenn in gleicher Weise die Essigsäure zersetzt würde, müsste die Reaction nach folgenden Gleichungen verlaufen: $2C_2H_4O_2 = C_4H_6O_3 + O + H_2$ und $C_4H_6O_3 + O = C_2H_4O_2 + CO_2 + CH_2$. Bourgoin fand jedoch bei der Electrolyse der Acetate im Wesentlichen dieselben Zersetzungsproducte, welche Kolbe beobachtet hatte, die Oxydation des Anhydrids verläuft also in diesem Falle nicht nach obiger Gleichung.

Ganz ähnliche Verhältnisse müssen auftreten, wenn man dem Silberacetat das basische Silberatom durch Jod entzieht. In der That hat Weltzien im hiesigen Laboratorium bei der Zersetzung von Silberacetat, die er vor längerer Zeit vornahm, Essigsäurehydrat bekommen. Er hat die Untersuchung, die er zu einem anderen Zwecke gebrauchen wollte, aufgegeben; auf seine Veranlassung habe ich nun diese Reaction eingehend studirt.

Erwärmt man ein Gemisch von Silberacetat und Jod, welches auf zwei Molecüle des Salzes ein Molecül Jod (J_2) enthält, so tritt schon bei nicht sehr hoher Temperatur eine heftige Reaction ein. Die flüchtigen Producte des hier verlaufenden Processes konnten zum Theil in einer stark gekühlten U-Röhre condensirt werden, zum Theil traten sie aus dieser Röhre noch gasförmig aus und wurden über Quecksilber aufgefangen. Die im U-Rohr verdichtete Flüssigkeit wurde von mitgerissenem freien Jod durch Schütteln mit Quecksilber befreit und dann der fractionirten Destillation unterworfen. Dabei gelang es zwei Bestandtheile zu isoliren, von denen der eine bei 55—58°, der andere bei 115—120° siedete, der erste war Essigsäuremethyläther, der letzte Essigsäurehydrat. Das über Quecksilber aufgefangene Gas bestand zum grössten Theil aus Kohlensäure, eine kleine Menge aber wurde nicht von Kalilauge absorbirt. Dieser Rest enthielt, wie die Reaction mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür bewies, Acetylen, daneben aber ein Gas, welches mit nicht leuchtender Flamme brannte und bei der Verbrennung keine Kohlensäure lieferte, also Wasserstoff. Die Gasanalyse zeigte, dass beide Gase in gleichen Volumen neben einander waren, durch eine mit der ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür getränkte Kohlenkugel wurde nahezu die Hälfte des Gases aufgenommen, der Rest bestand aus reinem Wasserstoff. Der feste Rückstand, welcher bei der Einwirkung von Jod auf Silberacetat zurückblieb, bestand immer zum grössten Theil, einmal sogar, als die Reaction sehr langsam verlief, vollständig aus Jodsilber. Meistens aber wird, auch wenn man keinen Ueberschuss von Jod anwendet, Jod verflüchtigt und es ist dann im Rückstande neben Jodsilber metallisches Silber. Niemals wurde aber Jodsilber und metallisches Silber allein beobachtet, sobald letzteres abgeschieden war, enthielt der Rückstand Kohle. Die Abscheidung von Kohle und metallischem Silber stehen also mit einander in Verbindung; ich werde nachher zeigen, dass diese beiden Körper auftreten, wenn man Silberacetat für sich erhitzt, wir können desshalb, wenn wir versuchen wollen die Entstehung der übrigen Producte zu erklären, von diesen beiden Kör-

pern absehen. Bei der Einwirknng von Jod auf Silberacetat entstehen somit: Jodsilber, Essigsäuremethyläther, Essigsäurehydrat, Kohlensäure, Acetylen und Wasserstoff. Diese Körper treten in sehr wechselnden Mengen anf, indessen scheint das Volum der von Kalilauge nicht absorbirten Gase proportional der Menge der freien Essigsäure zu sein. Jedoch eine quantitative Bestimmung dieser Mengen konnte keinen näheren Aufschluss geben, weil die Reaction, bei der metallisches Silber nnd Kohle abgeschieden wird, anch freie Essigsäure liefert.

Am einfachsten scheint mir die Entstehnng der grossen Anzahl von Producten erklärt zu werden, wenn man annimmt, dass bei der Einwirkung von Jod auf Silberacetat zwei Processe neben einander verlaufen. Bei dem einen bildet sich Essigsäuremethyläther, bei dem anderen Essigsäurehydrat. Der erste Process könnte erklärt werden durch die Gleichung

$$2CH_3COOAg + J_2 = CH_3COOCH_3 + CO_2 + 2AgJ.$$

Das Auftreten von freiem Jod, auch wenn dieses nicht im Ueberschnss vorhanden ist, liesse sich aber besser verstehen, wenn man eine vorübergehende Bildung des von Schützenberger studirten essigsauren Jods annähme:

$$CH_3COOAg + J_2 = CH_3COOJ + AgJ \text{ und}$$
$$2CH_3COOJ = CH_3COOCH_3 + CO_2 + J_2.$$

Den anderen Process, bei dem Essigsäurehydrat, Acetylen und Wasserstoff auftritt, könnte man entsprechend der im Eingang dieser Abhandlnng gegebenen Gleichung für die Electrolyse der Essigsäure auffassen:

$$2CH_3COOAg + J_2 = CH_3COOCOCH_3 + O + 2AgJ$$
$$CH_3COOCOCH_3 + O = CH_3COOH + CO_2 + CH_2$$
$$2CH_2 = C_2H_2 + H_2$$

Vielleicht aber kann man auch annehmen, dass direct das Methyl aus einem Molecül Silberacetat sich spaltet in Methylen und Wasserstoff, dass dann dieser Wasserstoff für Silber in ein anderes Molecül des Acetates eintritt und das Methylen selbst in Acetylen und Wasserstoff zerfällt:

$$2CH_3COOAg + J_2 = CH_3COOH + CH_2 + CO_2 + 2AgJ$$
$$2CH_2 = C_2H_2 + H_2$$

Diese letzte Annahme wird unterstützt durch die Zersetzung des Silberacetats durch Erhitzen. Alle diese Reactionen verlangen, dass die Hälfte des im Silberacetat enthaltenen Kohlenstoffs in den flüssigen, die andere Hälfte in den gasförmigen Producten zu finden ist. In der That fand ich bei einem Versuch, bei dem 8 Grm. Silberacetat durch Jod zersetzt wnrden, ein solches Verhältniss. Die von freiem Jod befreite Flüssigkeit wurde dnrch einen geringen Ueberschuss von Natriumhydrat von bestimmtem Gehalt in einem geschlossenen Kolben

zersetzt, nachher das überschüssige Aetznatron zurücktitrirt. So ergaben sich 1,57 Grm. Essigsäure, nahezu die Hälfte von 2,88 Grm., d. h. der Menge, welche 8 Grm. Silberacetat durch Ersetzung des Silbers durch Wasserstoff liefern würden. Der feste Rückstand enthielt in diesem Falle Jodsilber, metallisches Silber und Kohle und das Auftreten dieser beiden letzten Körper erklärt den gefundenen Ueberschuss an Essigsäure.

Erhitzt man Silberacetat für sich, so tritt eine äussert heftige Reaction ein, die bis zur Feuererscheinung sich steigern kann. Auch hier wurden die verdichtbaren Producte in einer U-Röhre condensirt, die Gase über Quecksilber aufgefangen. In der U-Röhre, die in einer Kältemischung stand, war ein fester krystallinischer Körper abgeschieden, der sich als reines Essigsäurehydrat erwies. Das Gas bestand fast vollständig aus Kohlensäure, nur etwa der 10. Theil wurde von Kalilauge nicht absorbirt. Dieser Rest war Grubengas, wie durch eine Gasanalyse nachgewiesen wurde. Der feste Rückstand bestand aus einem Gemisch von metallischem Silber und Kohle. Schon Chenevix hat in diesem Rückstande 3,8 Proc. Kohle gefunden. Wenn nun bei der hier auftretenden Reaction Wasserstoff von einem Methylatom genommen und dieser für Silber in anderen Molecülen Silberacetat substituirt wird, so ist es nicht wahrscheinlich, dass zugleich solcher Wasserstoff die Bildung von Methylwasserstoff bewirken sollte. Mir scheint es viel wahrscheinlicher, dass das auftretende Sumpfgas ein Zersetzungsproduct der fertigen Essigsäure ist. Man könnte dann die Reactionen durch die Gleichungen erklären:

$$4C_2H_3AgO_2 = 4Ag + 3C_2H_4O_2 + CO_2 + C \text{ und}$$
$$C_2H_4O_2 = CH_4 + CO_2.$$

Wenn die erste Gleichung wirklich die Reaction erklärte, so müsste der Rückstand 2,8 Proc. Kohlenstoff enthalten, Chenevix fand (Gmelin's Handb. 4. Aufl. 4, 662) 3,8 Proc. Kohle, die wohl nicht chemisch reiner Kohlenstoff war.

Schliesslich habe ich auch noch die Zersetzung des Silberacetats durch Jod bei Gegenwart von Wasser vorgenommen und habe dadurch bewiesen, dass sich hier das Essigsäuresalz des Silbers verhält, wie andere Silberverbindungen. Die Reaction verläuft nach der einfachen Gleichung:

$$6C_2H_3AgO_2 + 6J + 3H_2O = 5AgJ + AgJO_3 + 6C_2H_4O_2.$$

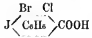
Carlsruhe, im Juni 1869.
Chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Zur Bestimmung der chemischen Oerter in der Benzolgruppe.

Von V. von Richter.

Bei der Einwirkung der Haloïde, des Chlors, Broms und Jodes auf die Kohlenstoffverbindungen, lässt sich leicht ein verschiedenes Verhalten derselben wahrnehmen, in Beziehung der chemischen Oerter, die sie einnehmen; die Constitution der erhaltenen Substitutionsproducte ist durchaus nicht immer identisch. Das Chlor stellt sich meist in die Nähe des ersten Chloratoms: aus Chloräthyl erhält man Chloräthyliden, im zweifach gechlorten Aethyläther sind beide Chloratome an ein Kohlenstoffatom gebunden. Das Brom wird von einem andern Brom aber weniger energisch beeinflusst: aus Bromäthyl erhält man nicht (reines) Bromäthyliden (Beilstein) (wahrscheinlich ein Gemenge davon mit Bromäthylen), in der Bibrombernsteinsäure sind beide Bromatome an zwei Kohlenstoffatome gebunden. Das Jod endlich zeigt ein ganz verschiedenes Verhalten als das Chlor, zwei Jodatome verdrängen sich gegenseitig: durch Einwirkung von Jodkalium auf Dichlorhydrin $CH^2Cl-CHCl-CH^2OH$ erhält man Allylalkohol $CH^2=CH-CH^2.OH$. Ein ähnliches Verhalten scheinen Chlor, Brom und Jod auch gegen das Carboxyl zu zeigen.

Auf dieses Verhalten hin schien es mir möglich aus der Benzoësäure durch Einwirkung der Haloide direct Derivate aller drei isomeren Reihen zu erhalten. Aus der Gesammtheit der jetzt vorliegenden Untersuchungen ergiebt sich eine bedeutend grosse mathematische Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Constitution der Orthoreihe, nach der Bezeichnung von Kekulé, durch (1,2) und (1,6) — die der Metareihe durch (1,3) und (1,5) — die der Parareihe durch (1,4) ausgedrückt wird. Da durch Chlor die Orthochlorbenzoësäure entsteht, so erwarte ich durch Einwirkung von Brom die Metabrombenzoësäure und durch Einwirkung von Jod die Parajodbenzoësäure zu erhalten. Die Constitution dieser Derivate wird durch folgende Formel verdeutlicht:



Dass in der That ein ähnliches Verhalten stattfindet, wenn auch nicht so scharf ausgeprägt, erhellt daraus, dass es mir gelungen ist durch Einwirkung von Brom auf Benzoësäure die Metabrombenzoësäure und durch Einwirkung von Jod auf benzoësaures Natron eine Jodbenzoësäure zu erhalten, die wahrscheinlich auch zur Metareihe gehört.

Die durch Chlor aus Benzoësäure erhaltene Chlorbenzoësäure gehört zur Orthoreihe. Durch Schmelzen derselben mit Kalihydrat erhält man Orthooxybenzoësäure; nach J. Wislicenus (Ann. Ch. Pharm. 148, 221) bildet sich hierbei keine Salicylsäure.

Orthobrombenzoësäure. Für die bei 153° schmelzende Brombenzoësäure war nachzuweisen, zu welcher Reihe der Benzolderivate sie gehöre. Benzoësäure wurde mit Wasser und etwas mehr Brom als zur Bildung der Monobromsäure gehört, in zugeschmolzenen Röhren bei 130—140° erhitzt, bis fast alles Brom verschwunden war. Die erhaltene Masse in kohlensaurem Natron gelöst, von dem sich abscheidenden gelben Pulver (Bromanil) abfiltrirt und mit Salzsäure gefällt. Die Bromsäure wurde darauf mit dem 5—6 fachen Gewicht Aetzkali geschmolzen, mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene Oxysäure gab mit Eisenchloridlösung eine tiefviolette Färbung. Um die Gegenwart von Salicylsäure in derselben nachzuweisen, wurde sie in Wasser gelöst und mit überschüssigem Kalkwasser gekocht; es schied sich dabei ein pulverförmiger Niederschlag aus: das basisch-salicylsaure Kalksalz. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit Salzsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers schieden sich feine Nadeln aus, die sublimirt wurden. Man erhielt lange gerade Nadeln, die ganz den Habitus und das Verhalten der Salicylsäure zeigten; sie schmolzen bei 157° und gaben mit Eisenchlorid die tief violette Färbung.

Die von dem basischen Kalksalz abfiltrirte Lösung mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, gab reine Oxybenzoësäure — sie sublimirte in feinen Nadeln, die bei 198° schmolzen.

Orthobrombenzoësäure aus Orthonitrobenzoësäure. Um definitiv nachzuweisen, dass die bei 153° schmelzende Brombenzoësäure zur Orthoreihe gehört, stellte ich dieselbe aus Orthonitrobenzoësäure dar. Nitrobenzoësäure wurde in Amido-, dann in Diazoamidobenzoësäure umgewandelt, welche mit starker Bromwasserstoffsäure gekocht wurde, so lange als noch eine Einwirkung wahrnehmbar war: das gelbe Pulver war in eine flockige Masse verwandelt. Dieselbe wurde abfiltrirt und zeigte ganz das Verhalten der Orthobrombenzoësäure; sie sublimirte in feinen Nadeln, die bei 153° schmolzen.

Metabrombenzoësäure. Da ich durch Schmelzen von roher Brombenzoësäure mit Kalihydrat Oxybenzoësäure und Salicylsäure erhalten hatte, so folgerte ich, dass dieselbe aus einem Gemenge zweier Säuren, der Ortho- und Metabrombenzoësäure, bestände. Um dieselben zu trennen, erwärmte ich dies Gemenge mit Wasser und filtrirte rasch ab. Bei diesen Auszügen leistete die Bunsen'sche Vorrichtung zum Filtriren vortreffliche Dienste. Beim Erkalten des warmen Filtrates schieden sich weisse Flocken aus, die auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen wurden. Die erhaltene weisse Substanz schmolz nach dem Trocknen bei 90° C., sublimirt bei 89°. Eine Brombestimmung ergab 40,2 Proc. Brom; die Formel $C^7H^5BrO^2$ verlangt 39,9 Proc. Br.

Ich habe diese Bestimmungen mehrmals wiederholt und bei verschiedenen Darstellungen der rohen Bromsäure fast immer dieselben Resultate erhalten. Falls ein geringer Ueberschuss von Brom genommen war und mit viel Wasser bei gegen 130—140° erhitzt wurde, wird alle Benzoësäure in Brombenzoësäure verwandelt, wie obige Ana-

lyse eines ersten Auszuges zeigt. Auch Reinicke giebt an, dass bei ähnlichem Verfahren die Brombenzoësäure frei von Benzoësäure erhalten wurde (diese Zeitschr. N. F. 4, 111). Wenn die Bromsäure noch etwas Benzoësäure enthielt, so findet sich letztere fast ganz im ersten Auszuge, zuweilen in geringer Menge auch im zweiten. Der dritte Auszug enthielt meist schon etwas einer höher bromirten Säure. Die einzelnen Auszüge betrugen bei 15 Grm. Brombenzoësäure durchschnittlich 0,5—1 Grm. Die Gegenwart von Benzoësäure ist leicht bei der Sublimation zu erkennen, indem sie zuerst in glänzenden flachen Nadeln sublimirt, die sich schon an dem zwischen beiden Uhrgläschen befindlichen Papier ansetzten. Ein zweiter Auszug gab bei der Analyse 38,7 Proc. Brom; derselbe enthielt noch etwas Benzoësäure, er schmolz bei 90°, das erste Sublimat bei 105°, das weitere bei 91°, die hinterbliebene Masse schmolz bei 90°. Ein dritter Auszug, der bei 92°, sublimirt bei 90° schmolz, ergab 43,1 Proc. Brom; derselbe enthielt schon etwas höher bromirte Säure, was durch die Analyse des Barytsalzes bestätigt wird, welches bei 110° getrocknet 23,5 Proc. Baryum enthielt, während der Formel $(C^7H^4BrO^2)^2Ba$ 25.5 Proc. Baryum entsprechen.

Die Metabrombenzoësäure sublimirt, wenn sie ganz trocken ist, in Flocken, die aus feinen, concentrisch gruppirten Nadeln bestehen; wenn das Sublimat am obern Uhrgläschen geschmolzen war, so erscheint es nach dem Erstarren unter dem Mikroskop in Gestalt von scharf zugespitzten, sich durchkreuzenden Nadeln; in beiden Formen schmilzt es bei 90°. Das Baryumsalz derselben krystallisirt in Warzen und verliert das Krystallwasser schon über Schwefelsäure.

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dass beim Bromiren der Benzoësäure zwei Brombenzoësäuren erhalten werden; die bei 90° schmelzende in geringerer Menge. Dass die letztere zur Metareihe gehört, folgt 1. daraus, dass beim Schmelzen des Gemenges beider Säuren mit Kalihydrat neben Oxybenzoësäure Salicylsäure erhalten wird; beim Schmelzen von reiner Metabrombenzoësäure erhielt ich, wegen leichter Zersetzung der Salicylsäure, nur eine Spur Benzoësäure; 2. aus dem niedrigen Schmelzpunct, welcher allen Metaderivaten gemeinsam ist:

	Ortho	Meta	Para	
Chlorbenzoësäure	152	137	236	
Brombenzoësäure	153	90	251	
Oxybenzoësäure	200	156	210	u. s. w.

Es ist mir nicht gelungen, aus der Salicylsäure die entsprechende Bromsäure darzustellen. Salicylsäure wurde zuerst mit dreifach Bromphosphor behandelt und dann mit fünffach Bromphosphor in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, bis letzterer beim Erkalten sich nicht mehr ausschied. Die erhaltene Flüssigkeit reagirte stark mit Wasser; aus dem resultirenden Oel, das stark nach Bittermandelöl roch, konnte nur eine geringe Menge Salicylsäure abgeschieden werden (Hübner, Ann. Ch. Pharm. 143, 217).

Hübner hat durch Nitriren von Brombenzoësäure zwei Nitrobrombenzoësäuren erhalten, die bei 140° schmelzende β-Säure und in geringer Menge die α-Säure, die bei 248° schmilzt. Nach dem Vorhergehenden ist es wahrscheinlich, dass die beiden isomeren Nitrosäuren aus den beiden Bromsäuren entstanden sind, und zwar die α-Säure, da in geringerer Menge auftretend, aus der Metabromsäure. Es scheint, dass beim Nitriren von Säuren nur eine Nitrosäure, beim Nitriren von Kohlenwasserstoffen (Toluol) und Phenolen 2 Nitroderivate erhalten werden; für das Brom scheint das Umgekehrte stattzufinden. Das Verhalten von schon vorhandenen Elementen und Gruppen auf neue eintretende ist sehr wesentlich und verdient stets besonders hervorgehoben zu werden. So scheint die Methylgruppe im Toluol das Chlor, Brom und die Nitrogruppe abzustossen, da hierbei Derivate der Parareihe (1,4) erhalten werden.

Bekanntlich gelingt es nicht die Nitrobenzoësäure zu bromiren; die Nitrogruppe stösst das Brom ab, woraus dasselbe Verhalten des Broms zur Nitrogruppe zu schliessen ist. Danach folgere ich, dass die Constitution der Hübner'schen β-Nitrobrombenzoësäure durch (1,2,5), die der α-Säure durch (1,3,5) auszudrücken ist. Auffallend ist hierbei der Schmelzpunct der beiden Säuren, indem bei der α-Säure eine bedeutende Erhöhung, bei der β-Säure eine Erniedrigung des Schmelzpunctes der entsprechenden Bromsäure hervortritt.

Jodbenzoësäure. Durch Behandeln von Benzoësäure mit Jod und Jodsäure gelang es mir nicht eine Jodsäure zu erhalten; die Einwirkung findet erst bei 250° statt, wobei ein Oel gebildet wird und die Röhren meistens zerspringen. Dasselbe fand auch mit Benzoësäureäthyläther statt. Dieses Verhalten entspricht der eingangs ausgesprochenen Ansicht von dem abstossenden Einfluss des Carboxyls auf Jod. Um diesen Gegensatz aufzuheben, nahm ich das Natronsalz der Benzoësäure. Dasselbe wurde zweimal mit Jod und Jodsäure erhitzt, bis alles Jod verschwunden war. Es bildet sich stets viel schmieriges Oel und die Röhren zeigen beim Oeffnen einen starken Druck. Der Inhalt wurde in Soda gelöst, abfiltrirt und mit Salzsäure gefällt. Die Säure wurde alsdann geschmolzen bis alle Benzoësäure entfernt war (die vorläufige Analyse hatte 45 Proc. Jod ergeben). Die gelbe geschmolzene Masse schmolz bei 170°, sublimirte in glanzlosen pulverigen Flocken, die bei ungefähr 175° schmelzen. Die Analyse mit HgNa ergab 49,8 Proc. Jod; der Formel $C^7H^5JO^2$ entsprechen 51,2 Proc. Dem Schmelzpunct nach zu urtheilen halte ich sie für Metajodbenzoësäure.

St. Petersburg, im Juni 1869.

Ueber eine neue Bildungsweise der Ortho-Chlorbenzoësäure.

Von E. Wroblevsky.

Das neulich von mir beschriebene *gechlorte Toluidin* (diese Zeitschr. N. F. 5, 323), welches ich aus gechlortem Acettoluid erhielt, habe ich nach dem Verfahren von Griess zunächst in salpetersaures Diazo-Chlortoluol und daraus in *schwefelsaures Diazo-Chlortoluol* verwandelt. Wird letzteres mit absolutem Alkohol gekocht, so erhält man *Ortho-Chlortoluol*, o.$C_6H_4Cl.CH_3$. Die Ausbeute ist ziemlich günstig: 6,5 Grm. Chlortoluidin gaben mir 3,5 Grm. C_7H_7Cl. Letzteres ist eine farblose, bei 156° siedende Flüssigkeit, welche beim Behandeln mit Chromsäure in *Ortho-Chlorbenzoësäure* übergeht. *Para-Chlortoluol* siedet bei 157°.

Die *Ortho-Chlorbenzoësäure*, welche sehr leicht aus dem Ortho-Chlortolnol gebildet wird, bildet eine in Wasser schwerlösliche krystallinische Masse, war in Weingeist leicht löslich, sublimirte in Krystallen und schmolz bei 151°.

Das *Calciumsalz*, $2(C_7H_4ClO_2)Ca + 3H_2O$, krystallisirt gut.

Ueber das Verhalten des Toluidins gegen Brom.

Von E. Wroblevsky.

Kekulé hat gezeigt, dass *Brom-Anilin*, durch directes Bromiren des Anilins erhalten, identisch ist mit demjenigen, welches durch Zersetzung des gebromten Acetanilids gewonnen wird, doch empfiehlt er ersteren Weg nicht zur Darstellung des Bromanilins. Es ist mir gelungen eine ähnliche Identität für die Toluidinderivate nachzuweisen und zugleich einen einfachen Weg zur Darstellung des Bromtoluidins aus Toluidin aufzufinden.

Leitet man in die salzsaure wässerige Lösung, oder in die alkoholische Lösung des freien Toluidins, vermittelst eines Luftstromes, 2 Atome Brom, so erhält man einen sehr ansehnlichen Niederschlag von Dibrom-Toluidin und wenig Monobrom-Toluidin. Wendet man aber nur die Hälfte der theoretischen Menge von Brom an, so ist die Ausbeute an Monobrom-Toluidin ergiebiger. Man erhält davon etwa die Hälfte der Menge, die sich dem angewandten Brom gemäss hätte bilden müssen, wenn nur Monobrom-Toluidin entstanden wäre. Ist alles Brom durch die abgekühlte Lösung durchgeleitet, so filtrirt man den Niederschlag von Dibrom-Toluidin ab, (die alkoholische Flüssigkeit wird dabei zuerst mit Wasser versetzt) und dampft die saure Lösung im Wasserbade zur Trockne, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. Dann löst man den Rückstand in kaltem Wasser und

versetzt die filtrirte Lösung mit NH_3, wodurch *nur* Monobrom-Toluidin gefällt wird. Das in Lösung bleibende, unveränderte Toluidin kann durch Natron gefällt werden. Zur Reinigung stellte man aus der gefällten Base ein krystallisirtes Salz dar, und zerlegte Letzteres durch Destillation mit Kali.

Salzsaures Bromtoluidin, $C_7H_6BrNH_2HCl$, krystallisirt in weissen, prismatischen Krystallen.

Das *salpetersaure* Salz krystallisirt in glänzenden, gelben Blättchen.

Beide Salze stimmen vollständig überein mit den von mir früher beschriebenen Salzen des Bromtoluidins, welches ich durch Zerlegen des Brom-Acetoluids mit Kali erhielt (diese Zeitschr. N. F. 5, 279). Ich habe die Identität noch durch folgende Versuche bestätigt.

Das salpetersaure Salz wurde in die Diazo-Verbindung und das schwefelsaure Diazosalz durch Alkohol zerlegt. Ich erhielt bei 182° siedendes *Ortho-Bromtoluol*, C_7H_7Br, welches mit Chromsäure oxydirt, die bei 153° schmelzende *Ortho-Brombenzoësäure* lieferte. Das Baryumsalz der Letzteren war $2(C_7H_4BrO_2)Ba + 4H_2O$.

Dibrom-Toluidin, $C_6H_2Br_2(NH_2).CH_3$. Der beim Einleiten von Bromdampf in die wässerige Lösung eines Toluidinsalzes erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt und mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das feste Destillat wird filtrirt. Man erhält prächtige seidenglänzende, farblose, weisse, lange Nadeln, die bei 73° schmelzen, in Wasser unlös lind, sich aber in Aether und in Weingeist lösen.

Dibrom-Toluidin verbindet sich unter gewöhnlichen Umständen nicht mehr mit Säuren. — Rauchende Salpetersäure wirkt lebhaft ein, indem, wie es scheint, Oxydationsproducte entstehen. — Brom wirkt auf Dibromtoluidin kaum noch weiter ein, so dass hier bereits die Grenze erreicht ist, welche beim Anilin bekanntlich erst durch das Tribrom-Anilin gebildet wird.

St. Petersburg, im Juni 1869.

Ueber Aethyl-Phenol.

Von F. Beilstein und A. Kuhlberg.

Die in der letzten Zeit über *Tyrosin* veröffentlichten Arbeiten liessen es als möglich erscheinen, dass Tyrosin = *Amido-Aethyl-Paraoxybenzoësäure* ist:

$$C_9H_{11}NO_3 = C_6H_2\begin{cases}HO\\NH_2\\C_2H_5\\CO_2H\end{cases}$$

und demgemäss versuchten wir, dasselbe aus *Aethyl-Paraoxybenzoësäure* zu gewinnen. Letztere Säure konnte sich bilden beim Behan-

deln des Aethyl-Phenols mit Kohlensäure und Natrium. Nach Körner (diese Zeitschr. N. F. 4, 326) giebt gewöhnliches Brom-Phenol mit CO_2 und Na Oxybenzoësäure, in dem aus Brom-Phenol zu erhaltendem Aethyl-Phenol steht daher das Aethyl an der *Ortho*-Stelle und ein weiter sich anlagerndes Carboxyl kann daher nur an die Meta- oder Para-Stelle treten. Es war weiter zu untersuchen, in wiefern das Aethyl-Phenol aus Brom-Phenol sich verhält zu dem Aethyl-Phenol aus *Nitro-Aethylbenzol* und dem aus äthylbenzolsulfosaurem Salze, durch Schmelzen mit Kali. Wenngleich unsere Versuche in dieser Richtung noch nicht zum Abschluss gelangt sind, so theilen wir doch die bis jetzt gewonnenen Resultate mit, da inzwischen Fittig und Kiesow ebenfalls Aethyl-Phenol dargestellt haben.

Aethyl-Phenol wurde aus dem Sulfosalze des Aethylbenzols in bekannter Weise durch Schmelzen mit Kali dargestellt. Die Ausbeute entspricht nicht entfernt der theoretischen Menge und wir haben zahlreiche Versuche angestellt, um dieselbe zu steigern. Folgendes Verfahren gab noch die besten Resultate. 1 Thl. des Sulfosalzes wird mit $\frac{1}{2}$ Thl. KHO in Wasser gelöst, die Lösung in der Silberschale zur Trockne verdunstet und die trockne Masse im Kolben, der höchstens zu $\frac{1}{3}$ angefüllt sein darf, im Oelbade erhitzt. Anfangs kann man die Hitze rasch steigern, von 240° an aber sehr langsam, so dass man erst nach Verlauf einer halben Stunde auf 280° bis höchstens 290° anlangt. Man unterhält diese Temperatur $\frac{1}{2}$—1 Stunde lang, säuert dann den gelösten Kolbeninhalt mit HCl an und treibt durch Wasserdämpfe das gebildete Aethyl-Phenol ab. Man erhält $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ der theoretischen Menge. Steigt die Temperatur des Oelbades über 300°, so ist die Ausbeute kaum nennenswerth, ja zuweilen gleich Null.

Das destillirte Phenol wird entwässert und fractionirt. Was bei 212—213° übergeht, erstarrt theilweise. Die Krystalle werden gut abgepresst und sind dann entweder haarfeine, weisse Nadeln oder dicke, fast zolllange Spiesse. Schmelzpunct 46°, Siedepunct 214—215°. Das *feste* Aethyl-Phenol löst sich leicht auch in kaltem Alkohol, Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff.

Das von den Krystallen abgepresste und durch Destillation gereinigte *flüssige* Aethyl-Phenol erstarrte selbst im Kältegemisch nicht. Es siedete bei 212°.

Aethyl-Para- (Meta?) Oxybenzoësäure, $C_9H_{10}O_3$, stellten wir sowohl aus festem, wie aus flüssigem Aethyl-Phenol dar, durch Behandeln mit CO_2 und Na nach Kolbe. Die aus dem *festen* Aethyl-Phenol erhaltene Säure schmolz bei 118—120° und wurde durch $FeCl_3$ violett gefärbt, während die Säure aus *flüssigem* Aethyl-Phenol bereits bei 115—117° schmolz und durch $FeCl_3$ ebenfalls violett gefärbt wurde. Aus *beiden* Säuren erhielten wir aber ein leichtlösliches Barytsalz, deren Säure übereinstimmend bei 115—117° schmolz.

Diese Versuche lassen es unentschieden, ob wir im flüssigen nur unreines *festes* Aethyl-Phenol vor uns haben, oder wirklich eine iso-

mere Modification. Fittig und Kiesow halten Ersteres für wahrscheinlicher, doch scheint uns Folgendes dagegen zu sprechen. Destillirt man *reines, festes* Aethyl-Phenol mit Wasser, so erhält man ein *flüssiges* Destillat, das aber, *selbst an freier Luft*, erstarrt, sobald der letzte Wassertropfen daraus abgedunstet ist. *Flüssiges* Aethyl-Phenol konnte unter diesen Umständen *nie* zum Erstarren gebracht werden. Doch versteht es sich wohl von selbst, dass alles flüssige Aethyl-Phenol jedenfalls noch festes gelöst enthalten wird.

Ueber Aethyl-Phenole aus Nitro-Aethylbenzol und Bromphenol werden wir später berichten.

Amido-Aethylparaoxybenzoësäure. Wir benutzten die Gelegenheit um einige andere Versuche anzuführen, die sich ebenfalls auf Tyrosin-Synthese beziehen. *Amido-Aethylparaoxybenzoësäure* hat ebenfalls die Zusammensetzung des Tyrosins und es war interessant die Eigenschaften eines solchen Körpers zu untersuchen

$$C_9H_{11}NO_3 = C_6H_3\begin{cases}NH_2\\C_2H_5O\\CO_2H\end{cases}$$

Aethyl-Paraoxybenzoësäure wird von höchst concentrirter HNO_3 heftig angegriffen. Durch Wasser wurde aus der salpetersauren Lösung ein fester Körper gefällt, der mit NH_3 gewaschen und aus H_2O, worin er sehr schwer löslich war, umkrystallisirt wurde. Wir erhielten hellgelbe Nadeln, bei 86—87° schmelzend und nach der Formel $C_6H_3(NO_2)_2O.(C_2H_5)$ zusammengesetzt. Es war *Dinitrophenoläther*, identisch mit dem von Cahours (Ann. Ch. Pharm. 74, 315) dargestellten Präparat, was auch weitere vergleichende Versuche bestätigten.

Aethyl-p.Oxybenzoësäureäther in höchst conc. HNO_3 eingetragen und dann mit H_2O gefällt, gab ein Product, dessen Zusammensetzung eher einem Gemisch von *Dinitro-* und *Trinitroäthyl-p.Oxybenzoësäureäther* entsprach, als dem Aether der Mono-Nitrosäure.

In *roher* HNO_3 löst sich Aethyl-p.Oxybenzoësäure erst nach längerem Erwärmen. Die mit Wasser gefällte Säure zeigte denselben Schmelzpunct, wie die angewandte und wird daher wohl nur unveränderte Säure gewesen sein. — In käuflicher rauchender HNO_3 löste sich Aethyl.p.Oxybenzoësäure leicht. Von dem mit H_2O gefällten Product war aber nur ein sehr geringer Antheil in NH_3 löslich. Der darin unlösliche Theil schien Dinitrophenoläther zu sein. — Wir haben schliesslich Aethyl-p.Oxybenzoësäure in einem Gemisch von 1 Vol. käuflicher rauchender HNO_3 gelöst, wobei nur geringe Erwärmung eintrat. Auch hier wurde wieder in NH_3 unlöslicher Aether erhalten, während die gelöste Säure bei 193° schmolz.

St. Petersburg, Juni 1869.

Ueber einige an den Propylphycit sich anschliessende Körper.

Von J. G. Wolff.

(Ann. Ch. Pharm. 150, 28; siehe Carius, d. Zeitschr. N. F. 1, 421.)

1. Das Bromdichlorhydrin $C_3H_5BrCl_2O$ stellt Verf. dar, indem er Dichlorhydrin (1 Mol.) und *trocknes* Brom (1 Mol.) in einer mit Rückflusskühler verbundenen Retorte bei Wasserbadwärme auf einander einwirken lässt und nach 12—16stündiger Einwirkung durch das auf etwa 100° erwärmte Product trockne Kohlensäure leitet, bis aller Bromwasserstoff entfernt ist; aus 129 Thl. Dichlorhydrin entstehen 203 bis 206 Thl. Bromdichlorhydrin, während sich 208 Thl. berechnen. Zur völligen Reinigung stellt man die sogleich zu beschreibende Krystallwasserverbindung des Bromdichlorhydrins dar und scheidet es aus dieser wieder ab. Das reine Bromdichlorhydrin, eine gelbliche Flüssigkeit, löst sich leicht in Aether und Alkohol, etwas schwieriger in Wasser; der Dampf greift die Schleimhäute heftig an. Das spec. Gew. ist 2,1426 bei 17,5°, der Ausdehnungscoefficient

zwischen:		zwischen:
3,1° und 17,5° = 0,000782		74,5 und 86,0° = 0,000918
17,5° „ 36,0° = 0,000869		86,0 „ 100,5° = 0,000999
36,0° „ 53,0° = 0,000894		100,5 „ 3,1° = 0,000895
53,0° „ 74,5° = 0,000901		

Wendet man bei der Darstellung des Bromdichlorhydrins wasserhaltiges Brom an, so entsteht als Nebenproduct eine mit Wasser keine krystallisirende Verbindung liefernde, in Wasser unlösliche, nach Elaylchlorür riechende Flüssigkeit, die nach mehrmaligem Auflösen in Alkohol und Fällung dieser Lösung durch Wasser bei der Analyse Zahlen gab, die dem Atomverhältniss $C_{13} : H_{18} : Br_6 : Cl_6 : O_4$ entsprachen. In verdünnter alkoholischer Lösung liefert sie in der Wärme mit Barymhydrat Baryumoxalat, Baryumcarbonat und eine dickflüssige, alkalisch reagirende Baryumverbindung, die sich verhält wie eine Lösung von Baryt in Propylphycit. Verf. betrachtet sie als ein Gemenge eines an das Aethylenbromür sich anschliessenden Körpers und einer zum Propylphycit in naher Beziehung stehenden Verbindung.

2. Das Bromdichlorhydrin mischt sich mit $^1/_6$ bis $^1/_5$ seines Volums Wasser, und entlässt dasselbe bei gelindem Erwärmen theilweise wieder; bei 0° dagegen erstarrt die Mischung vollständig zu einer schneeweissen Krystallmasse des *Hydrats* $C_3H_5BrCl_2O + H_2O$, welches, von überschüssigem Wasser rasch durch Pressen befreit, in gut verschlossenen Gefässen bei 25—30° beständig ist, an der Luft dagegen unter partieller Wasserabgabe zerfliesst und über Schwefelsäure reines Bromdichlorhydrin hinterlässt. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Hydrins so lange mit Wasser, als noch keine bleibende Trübung entsteht und überlässt dann die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt das Hydrat in grossen, meist sechsseitigen Tafeln, die nach Messungen von Carius dem rhombischen System

angehörige Combinationen oP.P.$\breve{P}\infty$ sind; oP herrscht vor, ist oft uneben. — Erhitzt man das Bromhydrin in zugeschmolzenen Röhren mit dem 2—3fachem Volum Wasser allmälig, so erfolgt bei etwa 100° sehr rasch Zersetzung unter Abscheidung kohliger Massen und Bildung von Kohlensäure, Chlor- und Bromwasserstoff; das Product zeigt Phenolgeruch. — Erhitzt man das Hydrin mit Wasser im Wasserbad am aufsteigenden Kühler, so verschwindet es allmälig, indem der Geruch nach verbrennendem Zucker bemerklich wird. Wird die Lösung mit Blei-, zuletzt mit Silbercarbonat behandelt, so enthält das saure Filtrat Silber gelöst und reducirt dieses schon in der Kälte, rascher und völlig beim Erhitzen. Verf. vermuthete das Auftreten eines aldehydartigen Körpers, extrahirte daher die Flüssigkeit mit Aether; der Rückstand des ätherischen Auszugs lieferte aber weder mit Kalium-, noch mit Natriumbisulfit eine Verbindung. Beim Eindampfen der durch Schwefelwasserstoff entsilberten Flüssigkeit entsteht eine sauer reagirende dickflüssige Masse.

3. Bei 3—4 stünd. Erhitzen des *Bromdichlorhydrins mit absolutem Alkohol* auf 120° entstehen Chloräthyl, Aethyläther, freie Chlor- und Bromwasserstoffsäure und organische Chlorverbindungen; wird mit neuen Mengen von Alkohol so lange erhitzt, bis die freie Säure vollständig verschwunden ist, so sind auf 1 Thl. des Hydrins 3—4 Thl. Alkohol und ein ungefähr 60 stünd. Erhitzen nothwendig. Aus dem Destillat des Products konnten durch Vermischen mit Kochsalzlösung und Extrahiren mit Aether eine bei 153° und eine bei 203—204° siedende Flüssigkeit isolirt werden. Erstere riecht nach Fruchtäthern und Rum, ist dünnflüssig, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, wird durch Licht rasch gebräunt und zersetzt und enthält 53,77 Proc. Br + Cl; letztere ist leicht löslich, von schwach ätherischem Geruch und der Formel $C_9H_{14}O_4BrCl$ entsprechend zusammengesetzt. — Der Rückstand der Destillation (welcher bei einem Versuch erst bei 250° zersetzt wurde) ist eine dickflüssige, braune, in Alkohol und Wasser leicht, in Aether nicht lösliche Masse, die Salzsäure enthält; davon durch Silbercarbonat befreit, scheidet das Filtrat fortwährend reducirtes Silber aus und liefert bei weiterer Verarbeitung nur Spuren eines krystallisirten Baryumsalzes. Die Reduction des Silbers erfolgt selbst in salpetersaurer Lösung momentan.

4. Das *Trichlorhydrin des Propylphycits*, $C_3H_5Cl_3O$, entsteht, wenn man Dichlorhydrin in mit trockenem Chlor gefüllten Flaschen einige Tage lang dem directen oder zerstreuten Licht aussetzt; leichter noch, wenn man durch auf etwa 60° erwärmtes Dichlorhydrin einige Stunden lang Chlor leitet. Es ist eine ölige, ätherisch riechende, noch stärker als das Bromdichlorhydrin die Schleimhaut irritirende Flüssigkeit; Siedep. 172—173°, spec. Gew. 1,4324 bei 14°. Verhält sich gegen Wasser wie das Bromdichlorhydrin, löst sich darin jedoch leichter; seine Krystallwasserverbindung bildet verfilzte Nadeln und schmilzt bei — 4°.

5. *Darstellung und Eigenschaften des Propylphycits.* Das mit

nicht getrocknetem Brom bereitete rohe Bromhydrin liefert bei der nur sehr langsam erfolgenden Zersetzung mit Barymhydrat kohlensaures und oxalsaures Baryum, ohne dass aus dem Product der Einwirkung reiner Propylphycit gewonnen werden könnte. — Zur Darstellung des Propylphycits stellt Verf. entweder durch Schütteln des rohen Bromhydrins mit Wasser, in welchen die Verunreinigungen unlöslich sind, eine Lösung des reinen Bromhydrins dar, oder er verwendet das krystallisirte Hydrat, zersetzt die stark verdünnte Lösung durch Barymhydrat ($C_3H_5OCl_2Br.2BaH_2O_2$) anfangs in der Kälte, später in gelinder Wärme, fällt das Baryum genau durch Schwefelsäure, Chlor- und Bromwasserstoff durch überschüssiges Bleicarbonat, verdampft das Filtrat mit Bleicarbonat, zieht den durch längeres Erhitzen im Wasserbad getrockneten Rückstand mit absolutem Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung, dampft den wieder in Wasser gelösten Phycit noch mehrmals mit Bleicarbonat ab, zieht den zuletzt erhaltenen Rückstand wieder mit absolutem Alkohol aus, verdunstet, löst in Wasser, entfernt Spuren von Blei durch Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff durch Silbercarbonat, geringe Mengen gelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff, dampft die Lösung ein, zuletzt im Vacuum. Der so erhaltene reine Propylphycit mischt sich mit Alkohol in jedem Verhältniss, wird aus dieser Lösung durch Aether in zähen Tropfen gefällt. Er löst Barymhydrat auf, ohne dass das Baryum durch Kohlensäure fällbar wäre. Erhitzt man ihn mit eingelegtem Platin vorsichtig, so beginnt er zwischen 150 und 160° zu sieden, geht scheinbar unverändert über, nimmt aber dabei saure Reaction an. Erhitzt man rasch auf 190°, so zersetzt er sich; ohne Entwicklung brennbarer Gase geht neben viel saurer Flüssigkeit weniger Acrolein über, schliesslich verkohlt der Rückstand. Das saure Destillat scheint Essigsäure und Acrylsäure zu enthalten. Auch bei Destillation unter 8 Mm. Druck zeigt das Destillat saure Reaction, ohne dass Acrolein auftritt. — Propylphycitsäure oder eines ihrer Salze krystallisirt zu erhalten, gelang Verf. nicht.

6. Lässt man auf *Propylphycit Chlorschwefel*, im Verhältniss von 8 Atomen wirksamen Chlors auf 1 Mol. Phycit, schliesslich unter Erwärmen einwirken, mischt das Product mit Wasser und filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel ab, so erhält man durch Ausziehen der wässerigen Lösung mit Aether eine dickflüssige, Chlor und Schwefel enthaltende Verbindung, die bei wiederholtem Lösen in Wasser stets aufs neue Schwefel ausscheidet. Ein dreimal in Wasser gelöstes Product enthielt 6,22 Proc. Schwefel und 33,61 Proc. Chlor, ein viermal gelöstes 7,53 Proc. Schwefel und 33,81 Proc. Chlor. — Bei Einwirkung von *Phosphorperchlorid* auf den *Triäthyläther des Phycits* entsteht Salzsäure und Chloräthyl, die Einwirkung hört aber bald auf. Wasser scheidet aus der längere Zeit erwärmten Mischung ein dunkles, nicht flüchtiges Oel ab, welches Kohlenstoff und Chlor im Verhältniss von $C_7 : Cl_2$ enthält. — *Jodwasserstoff* zerstört bei 100° den *Propylphycit* vollständig unter Bildung von Kohlensäure und kohliger Masse.

7. Bei *Einwirkung von Salzsäure und einem Gemisch von Zinn und Zink* auf das Bromdichlorhydrin entsteht Propylen (dem höchstens Spuren eines andern kohlenrtoffhaltigen Gases beigemengt sind) und Glycerindichlorhydrin $C_3H_5OCl_2$.

8. *Disulfopropylphycit* $C_3H_8O_2S_2$ entsteht bei mehrstündigem Erhitzen alkoholischer Lösungen des Bromhydrins (1 Mol.) mit Kaliumsulfhydrat (6 Mol.) im Wasserbad unter Bildung von Brom- und Chlorkalium und Schwefelwasserstoff. Durch Verdünnen des resultirenden Productes mit Wasser fällt der Disulfopropylphycit als flockige Masse, die mit Wasser und Aether zu waschen ist. Verf. drückt die Umsetzung durch die Gleichnng:

$$C_3H_5BrCl_2O + KHO + 4KHS = C_3H_6O_2S_2K_2 + 2H_2S + KBr + 2KCl$$

aus, und nimmt an, dass in der alkoholischen Lösung die Kaliumverbindung enthalten ist, welche durch Wasserzusatz in Kalinmhydrat und den freien Sulfoalkohol zerlegt werde. *Disulfopropylphycit* ist ein amorphes hellgraues Pulver, das beim Reiben dem Pistill fest anhaftet, in Kalilauge, Aether, Alkohol, Wasser und Benzol selbst in der Siedehitze unlöslich, dagegen leicht löslich in den alkoholischen Lösnngen aller löslichen Schwefelmetalle, Verf. hat das Mercaptan selbst nicht analysirt, wohl aber einige Verbindungen. — Trägt man in frisch bereitete alkoholische Lösung von Kalinmsulfhydrat, zuletzt bei Siedhitze des Alkohols, so lange von dem Mercaptan ein, bis dasselbe nicht mehr gelöst wird, so entsteht eine hyacinthrothe Lösung von Sulfophycitkalium, die beim Erkalten mikroskopische Krystallwarzen absetzt und folgende Reactionen zeigt: *Wasser* fällt das Mercaptan aus, bei allmäligem Znsatz erst nach einiger Zeit. *Kupferchlorid* fällt in Wasser und Alkohol nnlösliches $C_3H_6O_2S_2Cu$, frisch bereitet von der Farbe des Eisenoxydhydrats, getrocknet dunkler und harzartig glänzend. — Aus mit *Ammoniak* versetzter Lösung fällt *Kupferchlorid* dunkelbraunes, in Wasser, Alkohol und Ammoniaklösnng unlösliches $C_3H_4O_2S_2Cu_2$. — *Ueberschüssiges salpetersaures Quecksilberoxyd* fällt rein gelbes $C_3H_4O_2S_2Hg_2$; die Fällung muss in ganz verdünnter, kalter Lösung geschehen, wenn sich nicht Schwefelqnecksilber bilden soll; fertig gebildet, ist das Salz selbst durch heisse verdünnte Salpetersäure unveränderlich. Die Fällung mit Quecksilbernitrat ist *fleischroth* bei überschüssigem Sulfophycit. — *Quecksilberchlorid* giebt einen weissen, chlorhaltigen Niederschlag, der durch anhaltendes Auswaschen mit Wasser gelb wird; *Bleiacetat* eine hellbraune, leicht zersetzbare Fällung.

9. *Disulfopropylphycitsäure* entsteht durch andauerndes Erwärmen des Sulfophycits mit verdünnter Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung, Abdampfen der überschüssigen Salpetersäure, Neutralisiren mit Baryumhydrat und wiederholtes Fällen der von etwas Baryumsulfat abfiltrirten und eingeengten Lösung mit Alkohol. Das so erhaltene *Baryumsalz* $C_3H_6S_2O_8Ba$ ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser, amorph, luftbeständig und bei 120° beständig. Das

Kupfersalz $C_3H_6S_2O_8Cu$ ist sehr hygroscopisch, mit grüner Farbe in Wasser und Alkohol löslich. Das *Cuprammoniumsalz* $C_3H_6S_2O_8(N_2H_6Cu)$ entsteht beim Uebergiessen des gepulverten Kupfersalzes mit alkoholischem Ammoniak, oder durch Fällen der alkoholischen Lösung des Kupfersalzes mit alkoholischem Ammoniak, erscheint im durchfallenden Licht tief blau, im reflectirten Licht schwarz; unlöslich in Alkohol, mit blauer Farbe leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung scheidet beim Sieden unter Ammoniakentwicklung alles Kupfer als Oxyd aus:

$$C_3H_6S_2O_8(N_2H_6Cu) + H_2O = C_3H_6S_2O_8HNH_4 + CuO + NH_3.$$

10. Pfeffer und Fittig (Ann. Ch. Pharm. 135, 357) erhielten bei Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf das Tetrachlorid $C_3H_4Cl_4$ ein rothes, heftig riechendes Oel, das Schwefel und Chlor (40,55 Proc.) enthielt. Bei Darstellung des Disulphopropylphycits entsteht ein Körper von gleichen Eigenschaften, besonders wenn rohes Bromhydrin angewendet wird. Mit Quecksilbernitrat giebt seine alkoholische Lösung eine weissliche Fällung, deren Quecksilber- und Schwefelgehalt mit der Formel $C_3H_4Cl_2S_2Hg$ übereinstimmt. Die Formel des Mercaptans selbst verlangt 40,01 Proc. Chlor. Dasselbe löst leicht Schwefel auf und ist nur schwer von demselben zu befreien.

11. Der *Triäthyläther des Propylphycits* erfährt beim Mischen mit Wasser eine bedeutende Contraction; ein Tropfen desselben, in Wasser von 16,5° gebracht, trübt sich und sinkt dann rasch unter. Das spec. Gew. des Aethers ist 0,96051 bei 16,5°; der Ausdehnungscoefficient desselben

zwischen:		zwischen:	
0,0° und 16,5°	= 0,000963	52,5° und 64,1°	= 0,001099
16,5 „ 28,5	= 0,000965	64,1 „ 74,5	= 0,001031
28,5 „ 38,4	= 0,000966	74,5 „ 84,0	= 0,001295
38,4 „ 52,5	= 0,001044	0,0 „ 84,0	= 0,001129

Sauerstoffbereitung. Von Rud. Böttger. Der Verf. verwendet ein Gemisch von Blei- und Baryumsuperoxyd, das er mit ganz verdünnter Salpetersäure übergiesst. Es entwickelt sich unter diesen Umständen bei gewöhnlicher Wärme ein ruhiger Strom Sauerstoff aus der Flüssigkeit.
(Bericht d. phys. Ver. Frankfurt a. M. 1867—1868, 68.)

Reindarstellung von Indium aus dem Freiberger Zink. Von Prof. Dr. Böttger. Der Verf. wendet folgendes etwas abgeändertes Verfahren zur Indiumabscheidung aus dem Rückstand des in Salzsäure gelösten *Freiberger* Zinks (der *Muldner* Hütte) an: Die schwarzgraue, schlammige Masse ward mit einer hinreichenden Menge reiner *Salpetersäure* von 1,2 spec. Gewicht überschüttet und so lange in der Wärme damit behandelt, bis die Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe nachgelassen und die schwarzgraue Masse sich in einen *weissen* Schlamm verwandelt hatte. Zum Ganzen ward nun *concentrirte Schwefelsäure im Ueberschuss* gesetzt und einige Zeit erhitzt, um den grössten Theil des Bleies, sowie auch die salpetersauren Verbin-

dungen theilweise in Sulfate überzuführen, dann Alles mit einer grossen Menge destillirten Wassers versetzt, erkalten gelassen, durch dreifach zusammengelegtes weisses Fliesspapier filtrirt und dann in das stark saure Filtrat so lange Schwefelwasserstoffgas geleitet, bis alle dadurch fällbaren Metalle sich ausgeschieden. Da aber das Indium selbst *in stark gesäuerten* Lösungen von Schwefelwasserstoffgas *theilweise mitgefällt* wird, so hat man jetzt das Ganze einige Zeit ins heftigste Sieden zu bringen, um das mitabgeschiedene Schwefelindium durch die in der Flüssigkeit vorwaltende freie Säure wieder anfzulösen oder zu zerlegen, dann das Ganze erkalten zu lassen und zu filtriren. Die von den Schwefelmetallen jetzt gesonderte Flüssigkeit wird nunmehr mit einem *Ueberschuss von Aetzammoniakflüssigkeit* versetzt. Dadurch entsteht in der wasserklaren Flüssigkeit ein schmutzig ockergelber Niederschlag von *bleioxyd-* und *eisenoxydhaltigem Indiumoxydammoniak*. Man lässt diesen Niederschlag sich absetzen, süsst ihn mit heissem Wasser auf einem Filter sorgsam aus, übersehüttet ihn dann mit einer reichlichen Menge verdünnter *Schwefelsäure* (um das darin noch enthaltene Blei abzuscheiden), und legt in diese, nicht zu erhitzende, stark gesäuerte und filtrirte Lösung schliesslich eine entsprechende Anzahl *chemisch reiner* Zinkstangen. Nach Verlauf weniger Stunden schon sieht man alles Indium daraus in Gestalt eines lockeren, auf den Zinkstangen sitzenden Schwammes ausgefällt, und zwar völlig frei von Eisen. Sollte dasselbe indess vielleicht noch eine Spur Eisen zu erkennen geben, so hat man nur nöthig, die schwammige Metallmasse noch einmal in reiner Salzsäure in der Wärme aufzulösen, die Flüssigkeit zu filtriren und aus derselben bei mittlerer Temperatur von Neuem das Indium mittelst *chemisch reinen* Zinks zu fällen.

(Polyt. Notizbl. 1869, 161.)

Reagenz auf Alkalien und Ammoniak. Von Prof. Dr. Böttger. — Alkannin, ein Auszug aus der Alkannawurzel, welcher gegenwärtig von Hirzel in Leipzig fabrikmässig dargestellt wird, löst man in absolutem Alkohol auf und tränkt mit der prachtvoll roth gefärbten (nicht allzu concentrirten) Flüssigkeit Streifen von schwedischem Filtrirpapier, die man nach erfolgtem Trocknen in wohlverkorkten Gläsern aufzubewahren hat. Beim Gebrauche benetzt man einen solchen Papierstreifen allemal zuvor schwach mit destillirtem Wasser. Die geringste Spur freien Ammoniaks *bläuet* den roth gefärbten Papierstreifen. (Polyt. Notizbl. 1869, 173.)

Ueber das Acetochlorhydrin des Octylglycols. Von P. de Clermont. — Diese Verbindung wurde durch directe Vereinigung des Essigsäure-Chlor mit Octylen nach der Methode von Schützenberger und Lippmann (diese Zeitschr. N. F. 2, 51) dargestellt. In 50 Grm. gut abgekühltes Essigsäure-Anhydrid wurde so lange wasserfreie Säure (aus trocknem Chlor und Quecksilberoxyd bereitet) eingeleitet, bis eine Gewichtszunahme von 10 Grm. stattfand. Die Flüssigkeit ist dann zum vierten Theil gesättigt. Man darf dieses Verhältniss nicht überschreiten, weil sonst leicht Explosionen erfolgen. Dieses Gemisch wurde tropfenweise zu 14 Grm. reines Octylen gesetzt, welches, um die Reaction zu mässigen, vorher mit Essigsäure-Anhydrid und Eisessig verdünnt und mit einer Kältemischung abgekühlt wurde. Die Vereinigung erfolgt unter Freiwerden von Wärme. Auf nachherigen Zusatz von Wasser scheidet sich das Acetochlorhydrin ab, welches durch Waschen mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und fractionirte Destillation gereinigt wurde. Beim Sättigen der essigsauren Lösung mit Chlorcalcium schied sich noch eine Portion des Acetochlorhydrins ab. Das reine Octylen-Acetochlorhydrin $C_8H_{16}\left\{\begin{matrix}(C_2H_3O)O\\Cl\end{matrix}\right.$ ist ein leicht bewegliches Liquidum, von angenehmem, aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Es ist löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure, unlöslich in Wasser, brennt mit leuchtender, grün geränderter Flamme und siedet un-

zersetzt bei 225°. Spec. Gewicht bei 0° = 1,026, bei 18° = 1,011. Dampfdichte gefunden 7,32, berechnet 7,12. Durch mehrtägiges Erhitzen mit kaustischem Kali am Rückflusskühler wurde es nicht zersetzt, als es aber in zugeschmolzenen Röhren mit Kalihydrat 40 Stunden auf 180° erhitzt wurde, fand theilweise Verseifung statt und es wurde durch fractionirte Destillation eine gegen 145° siedende Flüssigkeit erhalten, welche annähernd die Zusammensetzung des Octylanoxyds besass. (Compt. rend. 68, 1323.)

Ueber die Salze der Phenetolsulfosäure. Von Opl und E. Lippmann. — Das Phenetol $C_6H_5O.C_2H_5$ wurde nach der Methode von Cahours aus Phenol-Kalium und Jodäthyl dargestellt und durch Waschen mit concentrirter Kalilauge von Phenol befreit. Es siedete bei 168—170°. Fügt man zu demselben nach und nach ein gleiches Gewicht Schwefelsäurehydrat, so färbt sich die Masse roth. Zur Beendigung der Reaction wurde anderthalb Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit erstarrte die Masse krystallinisch. In Wasser gelöst und mit Barythydrat neutralisirt, lieferte sie ein Baryumsalz $(C_6H_4.SO_3.C_2H_5O)_2Ba + 4H_2O$, welches sich in tafel- und lanzenförmigen Krystallen abschied, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem wenig löslich waren. In der Mutterlauge davon befand sich ein sehr leicht lösliches Baryumsalz einer isomerischen Säure, welche der Verf. *Phenetolparasulfosäure* nennt. Die Salze dieser letzteren Säure sind sämmtlich amorph und deshalb schlecht characterisirt. — *Phenetolsulfosaures Blei* $(C_6H_4SO_3C_2H_5O)_2Pb$ wurde durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Blei erhalten. Aus der eingedampften Lösung krystallisirt es in blumenkohlartigen Massen, während das phenetolparasulfosaure Salz gelöst bleibt. — *Phenetolsulfosaures Kalium* $C_6H_4SO_3.C_2H_5O.K + H_2O$ krystallisirt in grossen seideartigen Nadeln, die in kaltem Wasser leicht, in siedendem absolutem Alkohol wenig löslich sind. Das *phenetolsulfosaure Silber* wird beim Abdampfen unter Abscheidung von Silber vollständig zersetzt. Die Darstellung des Aethers aus dem Kalisalz mit Jodäthyl gelang nicht. (Compt. rend. 68, 1332.)

Ueber Propylverbindungen aus Gährungspropylalkohol. Von E. T. Chapman und Miles H. Smith. — Die Verf. haben in derselben Weise, wie Fittig (diese Zeitschr. N. F. 4, 441[1]) durch fractionirte Destillation der Bromide aus Fuselöl Propylbromür dargestellt. Den Siedepunct desselben fanden sie bei 70,3—70,8° unter 762 Mm. Druck (nach Fittig 71 bis 71,5°), das spec. Gewicht bei 16° = 1,3532. Durch alkoholisches Kali wird es leicht und ohne Entwicklung von Propylen zersetzt. Von essigsaurem Kali und Eisessig wird es langsam und ohne Gasentwicklung in Essigsäure-Propyläther verwandelt. Es ist fast unmöglich eine vollständige Umsetzung zu erreichen, wiewohl mehr als 90 Proc. des Bromids zersetzt werden. Von Natriumamalgam und Essigäther wird es leicht und wie es scheint, vollständig in Quecksilberpropyl verwandelt. Mit Cyankalium und Alkohol liefert es leicht Cyanpropyl. Cyanquecksilber verwandelt es langsam in das isomerische Cyanür. Natrium wirkt schwach darauf ein, heftig bei Gegenwart von Aether und explosionsartig, wenn es mit dem reinen Bromür in zugeschmolzenen Röhren erhitzt wird. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es in der Kälte nicht, wohl aber beim Erwärmen. Der Alkohol wurde aus dem unreinen, noch Brompropyl enthaltenden Essigäther durch Erhitzen mit starkem wässerigen Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade dargestellt. Die Zersetzung des Aethers blieb dabei sehr unvollständig. Der Röhreninhalt wurde mit Essigsäure neutralisirt und destillirt und der Alkohol aus dem Destillat mit kohlensaurem Kali abgeschieden. Er siedete unter 770 Mm. Druck bei 97—98°, hatte bei 16° das

1) Die Verf. finden es „singulary enough", dass ich — schon vor $1\frac{1}{2}$ Jahren — die von ihnen gewählte Trennungsmethode der Alkohole benutzt habe. F.

spec. Gewicht 0,8120 und lieferte bei der Oxydation Propionsäure, deren Baryumsalz analysirt wurde. Das aus dem Alkohol mit Jodwasserstoffsäure bereitete Jodür siedet bei 102—103° (unter 770 Mm. Druck), hat bei 16° das spec. Gewicht 1,7343, riecht dem Jodäthyl ähnlich und wird durch essigsaures Kali und Eisessig leichter zersetzt, als das Bromür.

(Chem. Soc. J. 7, 193, June 1869.)

Notiz über Amylbromür. Von E. T. Chapman und Miles H. Smith. — Die meisten Angaben über die Eigenschaften dieses Bromürs sind ungenau. Es ist ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch, siedet bei 121° unter Normaldruck und hat bei 16° das spec. Gewicht 1,217. Die aus dem optisch wirksamen Alkohol erhaltenen Bromüre scheinen denselben Siedepunct zu haben, denn nach wiederholter Destillation lenkten die zuerst und die zuletzt übergehenden Portionen die Polarisationsebene vollständig gleich ab. Von Natrium wird das Bromür bei seinem Siedepuncte sehr energisch angegriffen. Um das Amylbromür darzustellen, haben die Verf. Amylalkohol mit Bromwasserstoffgas gesättigt und darauf mit dem gleichen Volumen wässeriger Bromwasserstoffsäure etwa eine Stunde in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade erhitzt. Sie halten es für sehr zweifelhaft, dass man das reine Bromür durch Behandlung von Amylalkohol mit Brom und Phosphor oder durch Einwirkung von Bromphosphor auf Amylalkohol darstellen kann, weil im ersten Falle sich Bromsubstitutionsproducte des Amylalkohols und im letzteren Amylen oder Paramylen bilden.[1])

(Chem. Soc. J. 7, 198, June 1869.)

Ueber die Beziehungen zwischen den isomeren Amidobenzoësäuren und den isomeren Toluidinen. Von A. Rosenstiehl. — Der Verf. hat versucht die Amidosäuren durch energische Reductionsmittel direct in die entsprechenden Basen mit gleichem Kohlenstoffgehalt, d. h. die Gruppe COHO in den Amidosäuren in CH_3 überzuführen. Es gelingt dieses durch Erhitzen mit 10 Th. Jodwasserstoffsäure von etwas über 2 spec. Gewicht auf 180—200°. Die *Amidobenzoesäure* lieferte bei dieser Behandlung reines Toluidin, ohne irgend ein secundäres Product. Die *Amidodracylsäure* liefert Pseudotoluidin, aber gleichzeitig findet eine secundäre Reaction statt, in Folge deren sich Anilin, Sumpfgas und Kohlensäure bilden. Die *Anthranilsäure* verhält sich genau wie die Amidodracylsäure und liefert dieselben Producte. Die rohe Nitrobenzoësäure, welche immer höher schmilzt, als die reine Säure, deren Schmelzpunct bei 127° liegt[2]), liefert bei gleicher Behandlung immer neben Toluidin auch Pseudotoluidin und Anilin, woraus der Verf. den Schluss zieht, dass sie Nitrodracylsäure oder die der Anthranilsäure entsprechende Säure beigemengt enthalte.

Beilstein und Wilbrand erhielten beim Behandeln von Toluol mit Salpetersäure neben Nitrodracylsäure auch Nitrobenzoësäure. Diese beiden Säuren sind die Oxydationsproducte der beiden isomeren Nitrotoluole. Das krystallisirte Nitrotoluol oxydirt sich sehr langsam. Selbst durch 300 stündiges Kochen konnte der Verf. es nicht vollständig oxydiren. Das Product ist reine Nitrobenzoësäure, identisch mit der direct aus Benzoësäure ent-

1) Diese Angaben der Verf. sind ungenau. Das Amylbromür lässt sich mit derselben Leichtigkeit wie das Aethylbromür, durch Einwirkung von rothem Phosphor und Brom auf Amylalkohol darstellen. Substitution des Amylalkohols findet dabei nicht oder in höchst untergeordnetem Maasse statt. Alles Amylbromür, welches ich zur Darstellung von Amylbenzol, Amyltoluol und Amylxylol benutzte, ist auf diese einfache Weise bereitet worden. Es siedete nach wenigen Destillationen constant bei 120°. F.

2) Nach Naumann (Ann. Ch. Pharm. 133, 206) bei 141—142°. F.

stehenden Säure.[1]) Das flüssige Nitrotoluol liefert Nitrodracylsäure. Es wird leichter oxydirt und da es immer noch festes Nitrotoluol enthält, bleibt dieses nach Beendigung der Oxydation in sehr reinem Zustande zurück.

Die Amidodracylsäure schmilzt nach des Verf.'s Beobachtungen schon bei 180° (nach Beilstein und Wilbrand bei 186°) und spaltet sich bei dieser Temperatur schon in Kohlensäure und Anilin. Gemengt mit Glaspulver und rasch erhitzt liefert sie ein Gemenge von Anilin und Pseudotoluidin. — Die Anthranilsäure schmilzt bei ungefähr 150°[2]), spaltet sich erst zwischen 180 und 200° in reines Anilin und Kohlensäure und liefert beim raschen Erhitzen mit Glaspulver gleichfalls ein Gemenge von Anilin und Pseudotoluidin. Der Verf. glaubt, dass die aus der Anthranilsäure entstehende Base völlig identisch mit dem Pseudotoluidin sei, da sie alle die Farbenreactionen des Pseudotoluidins giebt, allein es sei immerhin möglich, dass hier ein ähnlicher, sehr feiner Unterschied stattfinde, wie zwischen dem Rosanilin und dem Pseudorosanilin. (Compt. rend. 69, 53.)

Ueber Gesetzmässigkeiten und Berechnung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen. Von Dr. Ludimar Hermann. — 1. Die Festigkeit, mit welcher im Molecül die Atome an einander haften, kann, ganz unabhängig von der Vorstellung, die man sich von der Natur dieser Haftung machen will, ausgedrückt werden durch die Arbeits- oder Wärmemenge, welche nöthig wäre, um die Haftung der Atome vollständig aufzuheben, oder — was dasselbe ist — durch die Wärmemenge, welche frei werden würde, wenn die Atome aus völlig freiem Zustaude zu der gegebenen Verkettung sich vereinigten; wir nennen diese Wärmemenge die Verbindungs- oder kürzer die *Haftwärme* der gegebenen Atomverkettung, specieller die „Atomhaftwärme". — Auch die Molecüle haften mit bestimmter Festigkeit an einander, welche unter Anderm mit den Aggregatzuständen wechselt; auch diese Festigkeit findet, unabhängig von weiteren theoretischen Anschauungen, ihren Ausdruck in der zur vollständigen Trennung der Molecüle von einander erforderlichen Wärmemenge (welche bei Gasen negativ ist), welche ebenfalls als Haftwärme, specieller als „Molecülhaftwärme" bezeichnet werden kann.

2. Führt man diese Bezeichnungen ein, so ist nach einem bekannten Princip die Wärmemenge V, welche bei irgend einem chemischen Hergang frei wird, gleich der Summe aller Haftwärmen der nach der Umsetzung vorhandenen chemischen Producte (Σw_P), vermindert, um die Summe der Haftwärme der vor dem Process vorhandenen chemischen Bestandtheile (Σw_J), also $V = \Sigma w_P - \Sigma w_J$); ist diese Differenz negativ, so wird bei dem Hergang Wärme verbraucht. Bezeichnet man die Atom-Haftwärmen durch w_{aP}, w_{aJ}, die Molecülhaftwärmen (welche bei Gasen negativ sind) durch w_{mP}, w_{mJ}, so ist

$$V = (\Sigma w_{aP} + \Sigma w_{mP}) - (\Sigma w_{aJ} + \Sigma w_{mJ}), \text{ oder}$$
$$= (\Sigma w_{aP} - \Sigma w_{aJ}) + (\Sigma w_{mP} - \Sigma w_{mJ}).$$

Das erste Glied dieses Ausdrucks $\Sigma w_{aP} - \Sigma w_{aJ} = W$ bezeichnet die durch die Atomumlagerung innerhalb der Molecüle frei werdende Wärme oder die *intramoleculäre Verbrennungswärme*. Das zweite Glied bezeichnet die Wärmemenge, welche durch Veränderungen in der gegenseitigen Anziehung der Molecüle auftritt.

3. Nur für die *intramoleculären Verbrennungswärmen* (W) sind einfache

---

1) Diese Angabe steht in directem Widerspruch mit der Beobachtung von Kekulé (diese Zeitschr. N. F. 3, 226). Nach Kekulé erfolgt die Oxydation des festen Nitrotoluols leichter als die des gewöhnlichen flüssigen, es entsteht Paranitrobenzoësäure (Nitrodracylsäure) und zwar in grösserer Menge und in reinerem Zustande, als aus gewöhnlichem Nitrotoluol. F.

2) 144° nach Hübner und Petermann. F.

Gesetzmässigkeiten zu erwarten. Man muss daher, um Gesetzmässigkeiten aufzustellen, jene zunächst aus den direct experimentell gefundenen Verbrennungswärmen V ableiten. Dies geschieht folgendermassen.

a. Wenn sowohl Bestandtheile als Producte gasförmig sind und gleiches Volum einnehmen, ferner die Temperatur am Anfang und am Ende des Processes dieselbe ist (was bei calorimetrischen Bestimmungen annähernd der Fall ist), so ist das Glied $\Sigma w_{mP} - \Sigma w_{mJ} = 0$, also $W = V$. Denn da äquivalente Gasgewichte (welche also gleich viel Molecüle enthalten) bei gleicher Temperatur gleichen Raum einnehmen, so ist die abstossende Kraft der Gas-Molecüle unabhängig von der Beschaffenheit derselben und nur abhängig von der Temperatur; gleiche Gasvolumina von gleicher Temperatur haben also gleiche intermoleculäre Abstossung, also $\Sigma w_{mP} = \Sigma w_{mJ}$.

b. Wenn wiederum Bestandtheile und Producte gasförmig sind, das Volum aber, d. h. (bei gleicher Temperatur) die Anzahl der Molecüle, sich ändert, so ist Σw_{mP} und Σw_{mJ} verschieden. Für den Fall, dass die specifische Wärme der Producte und Bestandtheile dieselbe wäre, ist die Grösse $\Sigma w_{mJ} - \Sigma w_{mP}$, wie sich auf einfache Weise ableiten lässt, bei 760 Mm. Druck und t°, wenn das Gasvolum (für 0°) der Bestandtheile $= x$, das der Producte $= x_1$ Ccm. ist, gleich $(x_1 - x)\ 0{,}02419\ (1 + 0{,}003665\ t)$ Caloris.[1] Das Gasvolum lässt sich aber leicht aus der Verbrennungsgleichung ableiten, in welcher jedes Molecül, wenn man darunter soviel Grm. versteht, als die Aequivalentzahl Einheiten hat, bei 0° den Raum von 22320 Ccm. einnimmt (der Raum von 1 Mol. oder 2 Grm. H_2). Ist daher a die Anzahl der Molecüle auf der Bestandtheilseite der Verbrennungsgleichung, a_1 dieselbe auf der Productenseite, so ist die mit dem Process verbundene Volumänderung $x_1 - x = (a_1 - a)\ 22320$, und für 1 Grm. einer Substanz berechnet, deren Moleculargewicht $= m$ ist: $x_1 - x = \frac{a_1 - a}{m} 22320$. Also ist $\Sigma w_{mJ} - \Sigma w_{mP} = \frac{a_1 - a}{m} . 0{,}02449 . 22320\ (1 + 0{,}003665\ t)$. Setzt man $t = 15^\circ$ (s. unten), so ist $\Sigma w_{mJ} - \Sigma w_{mP} = \frac{a_1 - a}{m} . 576{,}6$. Obwohl dieser Ausdruck nur für die Fälle gilt, wo die specifische Wärme der Producte und Bestandtheile gleich ist, werden wir ihn doch für alle Fälle beibehalten, da der hierdurch gemachte Fehler gegenüber den andern unvermeidlichen verschwindet.

c. Sind einzelne der Bestandtheile oder Producte nicht gasförmig, sondern flüssig oder fest, so ist, wie eine einfache Ueberlegung ergiebt, $\Sigma w_{mJ} - \Sigma w_{mP} = \frac{a_1 - a}{m} . 576{,}6 + L_J - L_P$, worin L_J die Wärmemenge, welche die Verwandlung der nicht gasförmigen Bestandtheile in Dampf von gleicher Temperatur erfordern würde, L_P die Wärmemenge, welche bei der Condensation der nicht gasförmigen Producte aus Dampf von gleicher Temperatur frei werden würde.

d. Ist also V die bei der Verbrennung von 1 Grm. irgend einer Substanz erhaltene Wärmemenge, so ist die intramoleculäre Verbrennungswärme (W):

$$W = V + \frac{a_1 - a}{m} . 576{,}6 + L_J - L_P .$$

---

1) Um dies abzuleiten, müssen wir, wie bemerkt, die Annahme machen (welche erst für so hohe Temperaturen, dass die Dämpfe den Zustand vollkommener Gase annehmen, annähernd gilt), dass die specifische Wärme eines Gases gleich sei der Summe der specifischen Wärmen seiner Elemente, dass demnach die specifische Wärme der Mischung, welche die gasförmigen Verbrennungsproducte bilden, gleich sei der specifischen Wärme der Bestandtheilmischung (da beide Mischungen dieselben Elemente, nur anders vertheilt, enthalten). Der Fehler dieser Annahme ist, wie der Verf. zeigt, von höchst geringem Einfluss.

Mittels dieser Gleichung sind die intramolecnlären Verbrennungswärmen aus den von Favre und Silbermann gefundenen abzuleiten[1]). Als Temperatnr ist stets 15° angenommen (die mittlere in den Versuchen von F. und S.). — Die Grösse L_J ist, wo sie nicht experimentell bekannt ist, aus der ungefähren Regel abgeleitet, dass die latenten Wärmen der Dämpfe ihren Dichtigkeiten umgekehrt proportional sind; als Grundlage der Berechnung für eine Substanz diente stets die latente Wärme einer möglichst nahe stehenden Substanz, wodurch der Fehler möglichst verkleinert wird; — die Schmelzwärmen fester Substanzen, welche bei dem hohen Atomgewicht derselben vermuthlich sehr klein sind, mussten ganz vernachlässigt werden. Bei L_P handelt es sich hier nur um Wasser, dessen Condensationswärme für 1 Grm. (bei 15°) zu 595,5 Cal. angenommen ist.

4. An den so ermittelten empirischen Werthen der intramoleculären Verbrennungswärmen W kann man die auf theoretische Annahmen gegründeten *Berechnungen* prüfen. Diese Annahmen betreffen natürlich die Grössen der intramoleculären Haftwärmen, aus denen sich dann W sofort ergiebt nach der Gleichung $W = \Sigma w_{aP} - \Sigma w_{aJ}$.

Die einfachste, zunächst zu prüfende Annahme betreffs der intramoleculären Haftwärme einer Verbindung ist folgende: Wir betrachten diese Haftwärme als eine Summe von Haftwärmen der einzelnen sich sättigenden Valenzenpaare, und nehmen zunächst an, dass jedem bestimmten Valenzenpaar, so oft es vorkommt, stets dieselbe Haftwärme zukommt. So ist z. B. im Alkoholmolecül fünfmal eine C-Valenz mit einer H-Valenz verbunden, mit andern Worten 5 C-H-Valenzpaare vorhanden, deren Haftwärmen wir vorläufig in jedem Falle als gleich annehmen und mit ch bezeichnen; ferner ist im Alkoholmolecül 1 C-C-Valenzenpaar, 1 C-O- und 1 H-O-Paar vorhanden, deren Haftwärmen wir mit cc, co, ho bezeichnen. Die Haftwärme des Alkoholmolecüls bezeichnen wir demnach mit 5 ch + cc + co + ho und zwar gilt diese Bezeichnung für soviel Grm. Alkohol, als die Moleculargewichtszahl Einheiten hat; es ist also 5 ch + cc + co + ho die intramoleculäre Haftwärme von 46 Grm. Alkohol; ebenso ist die intramoleculäre Haftwärme von 1 Molecül oder 16 Grm. Grubengas (CH_4) = 4ch, die von 18 Grm. Wasser (H_2O) = 2ho, von 2 Grm. Wasserstoffgas (H_2) = hh, u. s. w.

Aus dieser Annahme ergiebt sich die intramoleculäre Verbrennungswärme eines Körpers *von bekannter Constitution*, z. B. des Alkohols, folgendermassen:

	(Bestandtheile)			(Producte)	
Verbrennungsgleichung:	C_2H_6O +	$3O_2$ =	$2CO_2$ +		$3H_2O$
Intramol. Haftwärme:	5ch+cc+co+ho	3 × 2oo	2 × 4co		3 × 2ho

Intramol. Verbrennungswärme: (8co + 6ho) — (5ch + cc + co + ho + 6oo)
= 7co + 5ho — 5ch — cc — 6oo.

Setzt man hierin co + ho — ch — $\bar{o}$o = u; 2co — cc — oo = v, so wird die intramolecnläre Verbrennungswärme für 46 Grm. Alkohol = 5u + v.

Die Grösse u ist offenbar die Verbrennungswärme eines ch-Valenzenpaares, die Grösse v die eines cc-Valenzenpaares. In den gesättigten Verbindungen von C, H, O kommen ausser diesen Valenzenpaaren nur noch co und ho vor, welche nach der obigen Annahme keine Verbrennungswärme haben können. Man kann also nach dieser Annahme die Verbrennungswärme eines Molecüls, ohne erst die Verbrennungsgleichung und die Haftwärmen von Producten und Bestandtheilen aufzustellen, einfach ableiten, *wenn man für jedes ch-Valenzenpaar des verbrennenden Körpers die Grösse u, für jedes cc-Valenzenpaar die Grösse v hinsetzt und diese addirt.* — So ergeben sich als (intramoleculäre) Verbrennungswärmen der

Alkohole $C_nH_{2n+2}O$: —CH_4O : 3u, C_2H_6O : 5n + v, C_3H_8O : 7u + 2v, ...
$C_nH_{2n+2}O$: (2n + 1) u + (n — 1) v.

1) Wir verweisen auf die Originalabhandlung.

Säuren $C_nH_{2n}O_2$: — CH_2O_2 : u, $C_2H_4O_2$: 3u + v. $C_3H_6O_2$: 5u + 2v, ... $C_nH_{2n}O_2$: (2n — 1) u + (n — 1) v.
Aether $C_nH_{2n+2}O$: (2n + 2) u + (n — 2) v.
Säureäther $C_nH_{2n}O_2$: 2nn + (n — 2) v.
Aceton C_3H_6O : 6u + 2v.
Oxalsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$: (2n — 4) n + (n — 1) v u. s. w.

Man sieht, dass in jeder homologen Reihe die Verbrennungswärme für jedes zukommende C-Atom um 2u + v zunimmt (was sich auch daraus ergiebt, dass durch Eintritt von CH_2 2 ch- und 1 cc-Valenzenpaar hinzukommen). In Oxydationsreihen (z. B Aethylwasserstoff, Alkohol, Aldehyd, Essigsäure, Glycolsäure, Glyoxalsäure, Oxalsäure) nimmt die Verbrennungswärme mit jedem Glied um u ab (6u + v bis v). — Man sieht ferner, dass isomere Verbindungen gleiche Verbrennungswärmen haben können (Propionsäure 5u + 2v, Essigsäure-Methyläther 6u + v).

Der Verf. zeigt, dass nach diesem Verfahren berechnete Verbrennungswärmen mit den beobachteten genügend übereinstimmen.

Einige Verbindungen, wie Grubengas, Ameisensäure, Ameisensäure-Methyläther, also gerade solche von einfacher Constitution, weichen jedoch so bedeutend ab, dass die unter 4 aufgestellte einfachste Annahme *nicht streng richtig sein kann.*

5. Es folgt hieraus, dass die Haftwärme eines Valenzenpaares nicht bloss von der Natur der beiden Valenzen abhängt, also nicht in allen Fällen gleich gross ist. Hiefür sprechen auch gewisse chemische Thatsachen, so die grössere Anziehung eines O-haltigen Atomcomplexes zu O, im Vergleich zu demselben Atomcomplexe, wenn O durch H_2 vertreten ist.

Die erste Annäherung lässt die eben angedeuteten Einflüsse zunächst nur im Bereiche eines Atoms wirken, d. h. für die Haftwärme eines C-H-Valenzenpaares seien nur von Einfluss die anderen Verbindungen des betreffenden C-Atoms, nicht die übrige Zusammensetzung des Molecüls. Hiernach kann die Haftwärme ch folgende verschiedenen Werthe in den fetten C-H-O-Verbindungen haben[1]: $c_{h_3}h$ (im Grubengas), $c_{h_2o}h$, $c_{ho_2}h$, $c_{o_3}h$, $c_{ch_2}h$, $c_{c_2h}h$, $c_{coh}h$, $c_{c_2o}h$. Aehnliche Verschiedenheiten erlangt der Werth co, nur ist hier die Complicirtheit noch grösser, weil streng genommen auch vom O-Atom die zweite Valenz in Betracht kommt, von der wir aber zunächst absehen; auch beschränken wir uns vor der Hand auf die Variationen der Werthe ch und co. Die Haftwärme des Alkohols ist also jetzt: $3c_{ch_2}h + 2c_{c_2h}h + cc + c_{ch_2}o + ho$, und seine Verbrennungswärme $= 8c_{o_3}o - c_{ch_2}o + 5ho - 3c_{ch_2}h - 2c_{c_2h}h - cc - 6oo$. Setzen wir nun

$$u = c_{o_3}o + ho - c_{c_2h}h - oo$$

und

$$v = 2c_{o_3}o - cc - oo,$$

d. h., wie man leicht sieht, u die Verbrennungswärme einer ch-Verbindung in den mittleren C-Atomen der fetten Gruppe, v die Verbrennungswärme einer cc-Verbindung, so ist die Verbrennungswärme des Alkohols statt wie bisher 5u + v, jetzt:

$$5u + v + (c_{o_3}o - c_{ch_2}o) + 3(c_{c_2h}h - c_{ch_2}h).$$

Auf diese Weise erhält man jetzt folgende Werthe:

Alkohole $C_nH_{2n+2}O$:

$$(2n + 1)\ u + (n - 1)\ v + (c_{o_3}o - c_{ch_2}o) + 3(c_{c_2h}h - c_{ch_2}h).$$

Dagegen Holzgeist CH_4O abweichend:

$$3u + (c_{o_3}o - c_{h_3}o) + 3(c_{c_2h}h - c_{h_2o}h).$$

Säuren $C_nH_{2n}O_2$:

$$(2n - 1)\ u + (n - 1)\ v + 3(c_{o_3}o - c_{co_2}o) + 3(c_{c_2h}h - c_{ch_2}h).$$

Dagegen Ameisensäure CH_2O_2 abweichend:

$$u + 3(c_{o_3}o - c_{ho_2}o) + (c_{c_2h}h - c_{o_3}h).$$

---

1) Die kleinen Buchstaben deuten an, wie die 3 übrigen Affinitäten des betreffenden C-Atoms gesättigt sind.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}:

$$(2n + 2) u + (n - 1) v + 6(e_{c_3h}h - e_{ch_2}h).$$

Dagegen Grubengas CH_4 abweichend:

$$4u + 4(e_{c_2h}h - e_h h).$$

Hieraus ergiebt sich, dass *a.* für jede Reihe ein constanter Summand hinzukommt, dessen Einfluss auf die Verbrennungswärme von 1 Grm. Substanz also um so unmerklicher wird, je höher das Moleculargewicht; dass *b.* das erste Glied jeder Reihe eine Ausnahme bildet, also von den übrigen in besonderer Weise abweicht. Dies stimmt mit der oben gemachten Erfahrung.

6. Die Grösse der hinzugekommenen Summanden ist vor der Hand unbekannt, und nur aus genauen Versuchen abzuleiten. Indessen lässt sich für *annähernde* Berechnungen von Verbrennungswärmen zu practischen Zwecken noch ein Schritt weiter thun. Macht man nämlich die Annahme, dass die Grösse eh nur durch die Anzahl der H-Atome beeinflusst wird, die an dem betreffenden C-Atom haften, und dass die Haftwärme eh mit der Anzahl dieser H-Atome stetig um die Grösse β zunimmt, dass ebenso die Haftwärme eo mit der Anzahl der an dem betreffenden C-Atom haftenden O-Valenzen stetig um die Grösse α zunimmt, so kann man jetzt setzen: $e_{o_2}o - e_{ch_2}o = + 3\alpha$; $e_{c_2h}h - e_{ch_2}h = - \beta$; $e_{o_3}o - e_{ho_2}o = + \alpha$, u. s. w., und man erhält nunmehr für:

Alkohole $C_nH_{2n+2}O$: $(2n + 1) u + (n - 1) v + 3\alpha - 3\beta$ (auch für Holzgeist).

Säuren $C_nH_{2n}O$: $(2n - 1) u + (n - 1) v + 3\alpha - 3\beta$, aber Ameisensäure CH_2O_2: $u + 3\alpha + \beta$.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}: $(2n + 2) u + (n - 1) v - 3\beta$, aber Grubengas CH_4: $4u - 8\beta$.

Säureäther $C_nH_{2n}O_2$: $2n u + (n - 2) v + 6\alpha - 6\beta$, aber die Ameisensäureäther $2nu + (n - 2) v + 6\alpha - 2\beta$.

Gerade die 3 oben am meisten abgewichenen Verbindungen werden also jetzt am erheblichsten, und zwar, wie man sogleich findet, im richtigen Sinne verändert. — Man findet nämlich (aus Grubengas) $\beta = 4000$, und (aus Alkohol) $\alpha = 3500$; und es wird nun die Verbrennungswärme für Grubengas 11750 (Abweichung 0,2 Proc., früher 17,3 Proc.), für Ameisensäure 1511 (Abw. 19,8 Proc.?, früher 36,5 Proc.?) für Ameisensäure-Methyläther 3884 (Abw. 3,0 Proc., früher 8,4 Proc.); für die übrigen Verbindungen werden die Werthe nur sehr wenig und fast stets im richtigen Sinne verändert.

7. Für die annähernde Berechnung der Verbrennungswärmen für 1 Mol. ergiebt sich hiernach folgende *Regel:* Für jede ch-Verbindung ist die Grösse u, für jede ce-Verbindung die Grösse v zu addiren, ferner *a* für jedes C-Atom, das nur mit 1 oder mit 3 O-Valenzen verbunden ist, zu addiren 3α, *b.* für jedes C-Atom mit 2 O-Valenzen zu addiren 4α, *c.* für jedes mit 1 H-Verbindung zu addiren β, *d.* für jedes mit 3 H-Verbindungen zu subtrahiren 3β, *e.* für jedes mit 4 H-Verbindungen (nur im Grubengas vorkommend) zu subtrahiren 8β.

8. *H-ärmere Verbindungen.* Je nachdem man annimmt, dass in diesen ungesättigte C-Valenzen enthalten sind, oder dass die C-Atome sich an den betreffenden Stellen mit mehrfachen Valenzen binden, ergiebt die Berechnung verschiedene Verbrennungswärmen, und es lassen sich aus den empirischen Verbrennungswärmen Rückschlüsse auf die Constitution ziehen.

a Dem Aethylen homologe Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Nach der zweiten Ansicht (keine freien Valenzen) wäre ihre Verdrennungswärme: für C_2H_4 $4u + 2v$, für die übrigen $2nu + nv - 2\beta$; also für 1 Grm. (Moleculargewicht $= 14n$) $\frac{2u + v}{14} - \frac{\beta}{7n}$ (für C_2H_4 fällt das letzte Glied fort). Die Verbrennungswärme für 1 Grm. wäre also für alle annähernd dieselbe, sie würde mit zunehmendem C-Gehalt (abgesehen von C_2H_4) ein wenig zunehmen, weil $\frac{\beta}{7n}$ immer kleiner wird. — Nach der ersten Ansicht (2 freie Valenzen)

ist dagegen, wie man durch Aufstellung der Haftwärmen für die Verbrennungsgleichung findet (s. oben sub 4), die Verbrennungswärme $= 2un + nv - 2\beta + cc$ (für C_2H_4 fällt das Glied $- 2\beta$ fort), also für 1 Grm $= \frac{2u + v}{14} - \frac{\beta}{7n} + \frac{cc}{14n}$. Die Verbrennungswärme pro Grm. nimmt also hier mit zunehmendem C-Gehalt beständig ab. — Dies letztere ist nun in der That bei den von Favre und Silbermann verbrannten 6 Gliedern dieser Reihe der Fall.

Um cc zu finden, benutzt Verf. die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds. Dieselbe ist pro 1 Molecül CO $= 2c_{o_3}o - oo + 4\alpha$[1]) $= 28{,}2392 = 67004$; da nun $v = 2c_{o_3}o - cc - oo = 37000$, und $\alpha = 3500$, so ergiebt sich $cc = 16000$.

Die Uebereinstimmung der nach der ersten Ansicht berechneten mit den gefundenen Werthen zeigt nun, dass entweder diese Verbindungen 2 freie C-Valenzen haben, oder dass, wenn eine doppelte Bindung der C-Atome vorhanden ist, wofür gewisse Gründe sprechen, diese doch nur mit der Kraft geschieht, welche sonst die einfach sich bindenden C-Atome zusammenhält.

b. Aromatische Substanzen. Man kann hier dieselbe Betrachtung für das Benzol anstellen. Jedoch fehlt es hier an Material zur Beurtheilung, da man nur für *eine* aromatische Substanz von bekannter Constitution, für die Phenylsäure C_6H_6O, durch F. und S. die Verbrennungswärme kennt. Dieselbe wäre nach der Kekulé'schen Gruppirung $5u + 9v + 3\alpha + 5\beta$, also pro Grm. 6782; dagegen mit 6 freien C-Valenzen; $5u + 9v + 3cc + 3\alpha + 5\beta$, also pro Grm. 7303. Die gefundene Verbrennungswärme ist 7616; die Abweichung des ersteren Resultats beträgt 11,0, die des zweiten nur 4,1 Proc. Auch hier also ist es wahrscheinlich, dass im Benzol entweder 6 freie Valenzen sind, oder dass — bei Kekulé'scher Gruppirung — die doppelten Bindungen nur mit einfacher Kraft stattfinden.

c. Kohle. Auch die Kohlearten (C_x) sind Körper von unbekannter Constitution; man wird einsehen, wie fehlerhaft es war, auf die Verbrennungswärme der Kohle Berechnungen für andere Körper zu gründen. — Hätte die Kohle nur vollgesättigte C-Verbindungen von der Kraft cc, so wäre die Verbrennungswärme von $C_x = 2xv$, also pro Grm. $= \frac{2xv}{12x} = {}^1/_6 v = 6167$. — Die gefundene Verbrennungswärme ist aber für verschiedene Gattungen (Holzkohle, Graphit, Diamant) 7295 bis 8080, allerdings die ganze (intramoleculäre nicht ableitbar); es ist also wahrscheinlich, dass auch in der Kohle freie oder locker gesättige Valenzen vorkommen.[2])

d. Regel für die annähernde Berechnung der Verbrennungswärmen Härmerer Substanzen ist also, für jedes an der Sättigung fehlende H-Atom zu dem nach 7. gefundenen Werthe noch ${}^1/_2 v + {}^1/_2 cc$ zu addiren.

Der Verf. führt diese Betrachtungen für andere Verbindungen noch weiter aus, wir müssen für diese Ausführung auf die Originalabhandlung verweisen. (Naturf. G. z. Zürich 1869, 36.)

1) $CO + {}^1/_2 O_2 = CO_2$. Haftwärme der Bestandtheile $= 2c_o o + oo$, des Productes $= 4c_{o_3}o$; Differenz $= 4c_{o_3}o - 2c_o o - oo = 2c_{o_3}o + 4\alpha - oo$.

2) Nimmt man an, dass jedes C-Atom 2 freie (oder locker gesättigte) Valenzen hat, denkt man sich z. B. im Benzol-Molecül einfach die H-Atome entfernt, so ergiebt sich die Verbrennungswärme von C_x zu $x(2v + cc)$, und für 1 Grm. zu $\frac{2v + cc}{12} = 7500$, was den wirklichen Werthen ungemein nahe liegt. Man kann also vermuthen, dass in den Kohlearten die C-Atome geschlossene Kreise bilden, in denen je 2 Atome mit der Kraft cc zusammengehalten werden. (Näheres s. in den Berichten der deutschen chem. Ges. zu Berlin. 1868, 84.)

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Oxamid und Acetamid. Von A. Ladenburg. — Die Zersetzung des Oxamids beginnt gegen 180° und ist erst über 200° beendet. Verf. hat die Röhren, um Explosionen zu vermeiden, stets nach mehrstündigem Erhitzen geöffnet. Unter den entweichenden Gasen ist vorzüglich Kohlenoxysulfid enthalten, doch ist dasselbe mit CO und wenig H_2S gemengt. Im Rückstand konnte man neben unverändertem Oxamid nur Sulfocyanammonium nachweisen[1]: $C_2O_2N_2H_4 + CS_2 = CSNH.NH_3 + COS + CO$. Weniger einfach lassen sich die Zersetzungsproducte des Acetamids erklären. Man kann die Reaction niemals vollständig zu Ende führen; wenn sie auch schon unter 200° beginnt, so findet erst nach dem Erhitzen über 210° bedeutende Gasentwicklung statt, und noch höher erhitzt (gegen 250°) zerspringen die Röhren. Das auftretende Gas enthält viel H_2S und COS neben CO und CNH[2]) und einem durch Baryt und Kupferchlorür nicht absorbirbaren brennbaren Gase (Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff). Im Rückstand konnte man neben Sulfocyanammonium nur Acetamid nachweisen, wenn nicht Alkohol zugegen war, während im letzten Fall auch Mercaptan und namentlich Aethylbisulfür aufgefunden wurde. Letzteres war durch seinen Siedepunct (150°) und durch eine Analyse, das erstere durch den Sublimatniederschlag nachzuweisen. Die Zersetzung ist wahrscheinlich: $2(CH_3CONH_2) + CS_2 = CSNH.NH_3 + COS + CO + (CH_3)_2$. Alkohol und CS_2 geben bei 300° nur Spuren von gasförmigen Umsetzungsproducten. (Deut. chem. G. Berlin 1869, 271.)

Zur Geschichte der Salicylverbindungen. Von L. Henry. — Das Pentabromür wirkt bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig auf Salicylaldehyd, wenn auch nicht so stark als das Pentachlorür, unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Beim Behandeln mit Wasser entsteht eine feste, violette, in Wasser unlösliche Masse, welche durch Thierkohle leicht entfärbt wird und aus Aether in zu Büscheln gruppirten, gezähnten Flitterchen oder Blättchen krystallisirt. Diese Krystalle von Monobromsalicylaldehyd: $C_6H_3Br.OH.CHO$ schmelzen bei 98—99°, ihre alkoholische Lösung färbt sich beim Zusatz von Eisenchlorid violett. Auf ein Molecül Salicylsäure liess Verf. 2 Molecüle Phosphorbromid PBr_5 wirken; in der Kälte fand keine Einwirkung statt, es musste gelinde erwärmt werden, bis Bromwasserstoff entwich. Die wieder erkaltete rothe Flüssigkeit wurde mit Wasser behandelt und lieferte ausser einer geringen Menge nadelförmiger Krystalle eine dicke ölige Flüssigkeit, welche schnell fest ward. Ward diese Masse in Aether oder Alkohol gelöst und das Lösungsmittel durch Abdampfen entfernt, so schied sich neben Krystallen von Monobromsalicylsäure, die sich wie die vorhergehenden in kohlensaurem Natron unter Entwicklung von Kohlensäure lösen, eine dicke, pechartige Masse aus, welche mit der Zeit erstarrte. Dieser Körper ist nichts Anderes als Monobromsalicylsäureanhydrid. Er löst sich nicht in kohlensaurem Natron ausser bei längerem Kochen. In kaustischen Alkalien löst er sich beim Erwärmen zu einer Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure weisse Flocken von Monobromsalicylsäure fällt. Dieser Körper krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen weissen Nadeln; sie schmelzen wie die Monobromsalcylsäure $C_6H_3Br.OH.COOH$ bei 164 – 165° und sublimiren schon bei 150—155° in glänzenden langen Nadeln, deren Lösung durch Eisenchlorid violett gefällt wird. Hübner[3]) (Ann. Ch. Pharm. 143, 251) giebt an,

---

1) Auf Sulfoharnstoff wurde nicht geprüft.

2) Die Gegenwart der Blausäure wurde so nachgewiesen, dass das ausströmende Gas durch Wasser geleitet und mit Schwefelammonium eingedampft wurde. Der Rückstand gab die characteristische Färbung mit Eisenchlorid. Verf. macht auf einen Irrthum in Gmelins's Handbuch aufmerksam: Blausäure giebt mit Bleizucker *keinen* Niederschlag, da Cyanblei in verdünnter Essigsäure löslich ist. (Vergl. Gmelin 4, 341.)

3) Ich habe in einem unwichtigen Theil eines unwesentlichen Anhanges von

dass unter diesen Umständen Salicylsäure rückgebildet wird. — Das Phosphorpentabromid greift in der Kälte Salicylsäuremethyläther nicht an; man muss gelinde erwärmen. Die bei dieser Umsetzung entstehende Flüssigkeit wurde mit Wasser und kohlensaurem Natron behandelt. Es wurde eine feste braune Masse erhalten, die in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. Die alkoholische, durch Thierkohle entfärbte Lösung schied die Verbindung als ein Oel ab, das nach einiger Zeit in festen Nadeln krystallisirte und Monobromsalicylsäureäther $C_6H_3Br.HO.CO.CH_3O$ ist, der bei 36 - 38° schmilzt und bei 265—266° ohne Zersetzung siedet.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 274.)

Chlorür der Aethylglycolsäure. Von L. Henry. — Die reine Aethylglycolsäure siedet bei 206—207° und wird in der Kälte von dreifach Chlorphosphor nicht angegriffen; erst bei gelindem Erwärmen entwickelt sich Salzsäure. Die Masse destillirt fast vollständig bei 110—115° über, und in der Retorte bleibt eine gelbe, pechartige Masse, wie bei der Darstellung von Chloracetyl. Nach einigen Rectificationen erhält man das Aethylglycolchlorür $CH_2.C_2H_5O.CO.Cl$ leicht vollständig rein und frei von dreifach Chlorphosphor. Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von sehr starkem Geruch. Es siedet unzersetzt bei 127 - 128°, seine Dichte bei +.1° ist 1,145. Es wirkt heftig auf Alkohol und Ammoniak. In Wasser sinkt es in Form öliger Tropfen zu Boden, welche sich allmälig darin auflösen.

Durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Bromid auf gewöhnlichen Milchsäureäther bildet sich mit der grössten Leichtigkeit Chlor- oder Brompropionsäureäther.[1] (Deut. chem. G. Berlin 1869, 276.)

Zur Geschichte des Diallyls. Von L. Henry. — Das Diallyl verbindet sich leicht und lebhaft mit Untersalpetersäureanhydrid N_2O_4. In eine Lösung des Kohlenwasserstoffs in absolutem Aether, die durch ein Gemisch von Eis und Kochsalz abgekühlt ist, bringt man nach und nach das Anhydrid ein. Es entfärbt sich sofort, die Flüssigkeit erwärmt sich beträchtlich und lässt bald weisse Krystalle ausscheiden, die der Formel $C_6H_{10}(NO_2)_4$ entsprechen.

Das Diallyl verbindet sich sehr leicht mit unterchloriger Säure. Es entsteht sehr beträchtliche Wärmeentwicklung und der Kohlenwasserstoff, der leichter als Wasser ist, wandelt sich in ein fettes Oel $C_6H_{10}(OH)_2.Cl_2$ um, das dichter als Wasser ist. Dieser Körper ist ein Dichlorhydrin.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 279.)

---

nicht ganz neun Zeilen gesagt, dass es mir gemeinsam mit Ohly und Pilipp, ebensowenig wie L. Henry nach diesen Versuchen gelungen ist, aus Bromphosphor und Salicylsäure: *Bromsalylsäure*, auf die es uns einzig ankam, zu erhalten, wir beabsichtigten durchaus keine Untersuchung der Einwirkung von Bromphosphor auf Salicylsäure. Nur nebenbei wurde bemerkt, man habe bei dieser Gelegenheit die Rückbildung von Salicylsäure beobachtet, wie sich jetzt nach den sehr bemerkenswerthen Versuchen von Henry ergiebt, verleitet durch die grosse Aehnlichkeit der Salicylsäure mit der Bromsalicylsäure und durch die Annahme, dass die Umsetzung in derselben Weise erfolgen würde, wie sie Kolbe und Kekulé für Phosphorchlorid und Salicylsäure beobachtet haben.

Da Kekulé bei der angeführten Einwirkung bereits die Bildung von *Phosphorchlorür* beobachtet hat, so ist es nicht unmöglich, dass bei dieser Umsetzung eine Bildung von *Chlorsalicylsäure* stattfindet. Es würde sich dann erklären, warum man unter diesen Umständen häufig eine nur sehr geringe Ausbeute an *Chlorsalylsäure* erhält. H.

1) Frankland und Duppa (diese Zeitschr. N. F. 1, 486) haben bereits aus Milchsäureäther und *Phosphorchlorür*, Chlorpropionsäureäther dargestellt. H.

Ueber die Stilbenreihe. Von Ed. Grimaux. — Wenn man gepulvertes Benzoin in Alkohol vertheilt, dessen Menge zur Lösung nicht ausreicht, und Natriumamalgam einträgt, so wird die Lösung nach einigen Tagen klar. Sie enthält dann kein Benzoin mehr, sondern Hydrobenzoin, welches man mit den characteristischen Eigenschaften, in weissen leichten Krystallen erhalten kann, die in heissem Wasser etwas löslich, in Benzin, Aether und Alkohol leicht löslich sind, bei 134—135° schmelzen, und mit Schwefelsäure eine violette Färbung annehmen. (Deut. chem. G. Berlin 1869, 280.)

Einwirkung des Kohlenoxychlorids auf Kohlenwasserstoffe. Von M. Berthelot. — Der Verf. hat die Versuche von Harnitz-Harnitzky zu wiederholen versucht, welche sich auf die Umsetzung zwischen den Kohlenwasserstoffen und dem Kohlenoxychlorid beziehen, ohne dass es ihm gelungen ist, sie zu bestätigen. Das *reine* Kohlenoxychlorid verbindet sich weder mit Formen, noch Aethylen, noch Acetylen, noch mit Benzol, weder in der Kälte, noch bei 100, 200 und 400°, selbst nicht, wenn die Einwirkung längere Zeit und im Sonnenlichte stattfindet. Die Messungen und Analysen beweisen, dass gar keine Zersetzung vor sich gegangen ist. Die Umsetzung findet auch nicht zwischen Kohlenoxychlorid und entstehendem Benzol statt (aus Acetylen in Dunkelrothglühhitze u. s. w.). — Ein Gemisch von Kohlenoxychlorid mit Chlor oder Kohlenoxyd oder Wasserdämpfen hat auf diesen Kohlenwasserstoff in der Kälte ebenfalls nicht eingewirkt (abgesehen von der besondern Wirkung des Chlors). Dasselbe negative Resultat wurde mit Gemischen von Chlor, Kohlenoxyd und Benzol, Aethylen, Formen erhalten, gleichviel ob im zerstreuten oder directen Sonnenlicht, in der Kälte oder im Dampfe von siedendem Benzol gearbeitet wurde (mit oder ohne Zusatz von Jod). (Deut. chem. G. Berlin 1869, 288.)

Zur Kenntniss der Balata. Von A. Sperlich. — Seit einigen Jahren kommt unter dem Namen Balata ein Product im Handel vor, welches seinen Eigenschaften nach zwischen Kautschuk und Guttapercha einzureihen ist und auch in der Industrie eine ähnliche Verwendung findet wie diese Stoffe. Dieser Handelsartikel wird aus dem eingetrockneten Milchsafte des sogenannten *Bully-tree* (*Sapota Muelleri*) einer über ganz *Guyana* verbreiteten *Sapotacee* gewonnen und hauptsächlich von *Berbice* nach Europa gebracht.

Die rohe Balate wurde in kleine Stückchen zerschnitten und diese einmal mit schwach angesäuerten, kochenden Wasser behandelt, wodurch eine geringe Menge eines gelblichbraunen Farbstoffes entfernt wurde. Die Balata wurde hierauf wiederum getrocknet und zu wiederholten Malen mit absoluten Alkohol ausgekocht, wodurch ein farbloses Harz in Lösung ging. Die so behandelte Masse wurde abermals scharf getrocknet, mit Schwefelkohlenstoff übergossen und an einen warmen Ort gestellt. Die einzelnen Stückchen von Balata quollen hierbei stark auf und lösten sich endlich in einem grossen Ueberschusse des Lösungsmittels unter Hinterlassung einer geringen Menge eines braunen, holzigen Körpers, zu einer wasserhellen Flüssigkeit auf. Diese Lösung wurde in einen Kolben gebracht und der Schwefelkohlenstoff aus dem Wasserbade abdestillirt, wobei die Balata in Form einer durchscheinenden weissen Haut zurückblieb. Diese Haut wurde herausgenommen, mittelst einer Scheere in feine Streifen zerschnitten, diese zu wiederholten Malen mit Aetheralkohol ausgekocht, und hierauf in der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Die Masse enthält 88,49 Proc. C. und 11,37 Proc. H. Der eingetrocknete Milchsaft des *Bully-tree*, aus welchem die Balata dargestellt wird, enthält in 100 Gewichtstheilen 81,31 Gewichtstheile Kohlenstoff und 10,17 Gewichtstheile Wasserstoff. Dieser Saft ist demnach sauerstoffhaltig, eine Eigenschaft, welche bekanntlich auch dem eingetrockneten Milchsaft der Guttapercha und des Kautschuks zukommt. (Akad. z. Wien. 59. [1869].)

Untersuchungen über sauerstoffhaltige Basen.

Von Ad. Würtz.

I. *Ueber ein Homologes und ein Isomeres des Cholins.* Die Base, welche der Verf. durch Einwirkung von Trimethylamin auf Glycolchlorhydrin erhielt (s. diese Zeitschr. N. F. 4, 169 u. 422) ist identisch mit dem Cholin von Strecker und der Verf. nennt sie jetzt so, anstatt, wie früher, Neurin. Erhitzt man ein Gemenge von gleichen Molecülen Triäthylamin und Glycolchlorhydrin im Wasserbade, so erhält man eine vollständig farblose Salzmasse, die das Chlorür des Hydroxäthylen-Triäthylammoniums $\left.\begin{matrix}C_2H_4OH\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}NCl$ ist. Dieses Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in schönen, gestreiften Prismen. Mit Platinchlorid giebt es ein sehr gut krystallisirendes Doppelsalz $(C_2H_4OH(C_2H_5)_3NCl)_2 + PtCl_4$. Das Gold-Doppelsalz $C_2H_4OH(C_2H_5)_3NCl + AuCl_3$ ist schwerer löslich als das Platindoppelsalz und krystallisirt aus siedendem Wasser in prachtvollen goldgelben Blättern.

Von den vielen mit dem Cholin isomeren Basen, welche die Theorie voraussehen lässt, hat der Verf. nur eine dargestellt, nämlich das Hydroxyamylen-Ammoniumhydrat $C_5H_{15}NO_2 = \left.\begin{matrix}C_5H_{10}OH\\H_3\end{matrix}\right\}N, OH$. Um das Chlorür dieser Base zu erhalten, wurde Amylglycolchlorhydrin, nach der Methode von Carins bereitet, mit überschüssiger Ammoniaklösung im Wasserbade erhitzt. Es bildete sich ein dickes Liquidum, welches im Wasserbade verdunstet wurde. Nachdem sich einige Krystalle von Salmiak abgeschieden hatten, wurde die syrupförmige Flüssigkeit in absolutem Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung mit einer concentrirten Platinchloridlösung versetzt und nach dem Filtriren der freiwilligen Verdunstung überlassen. Zuerst schieden sich Krystallkrusten des Platinsalzes der Valerylbase ab, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren in ziemlich grossen, tief orangefarbigen, in Wasser und in Alkohol löslichen Krystallen erhalten werden kann. Dieses Salz $= (C_5H_{11}N,HCl)_2 + PtCl_4$ ist isomerisch mit dem des Vinyl-Trimethylammoniums. Das Platindoppelsalz des Hydroxamylen-Ammoniums krystallisirt erst aus, wenn die Lösung sehr dick geworden ist. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren bildet es orangerothe, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Krystalle von der Zusammensetzung $(C_5H_{14}NO,Cl)_2PtCl_4$. Fügt man zu dem syrupförmigen salzsauren Salz, welches diese Platinverbindungen liefert, überschüssige sehr concentrirte Kalilauge, so setzt sich ein dickes Oel ab, welches, wenn das Ganze der Destillation unterworfen wird, mit den Wasserdämpfen übergeht und sich aus dem alkalischen Destillat beim Sättigen mit Kalihydrat wieder abscheidet. Die abgegossene ölige Flüssigkeit destillirt für sich ohne Zersetzung, aber ohne einen constanten Siedepunct zu zeigen; die grösste Menge geht zwischen 160 und 170°

über und bildet ein farbloses, dickes, stark alkalisches, in Wasser lösliches und ammoniakalisch riechendes Liquidum. Der Rückstand von der durch Kali abgeschiedenen öligen Flüssigkeit, welcher nicht destillirt, erstarrt beim Abkühlen zu einer Krystallmasse. Diese beiden Körper sind unzweifelhaft die den beiden Platinsalzen entsprechenden freien Basen. Die bei ungefähr 160° siedende Base ist sauerstoffhaltig und nach der Formel $C_5H_{13}NO = C_5H_{10}OH, H_2N$ zusammengesetzt. Sie liefert ein krystallisirendes Platinsalz von der Zusammensetzung $(C_5H_{13}NO, HCl)_2PtCl_4$. Dieses Salz ist demnach isomerisch mit dem Platindoppelsalz des Cholins, aber die freie Base unterscheidet sich von dem Cholin durch 1 Mol. H_2O. Der nicht flüchtige Rückstand löst sich in Aether und diese Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen dickflüssigen, stark alkalischen Rückstand, mit welchem der Verf. kein bestimmtes Platindoppelsalz bereiten konnte.

(Compt. rend. 68, 1434.)

II. *Einwirkung von Glycolchlorhydrin auf Anilin und Toluidin.* Erhitzt man ein Gemenge von Anilin und Glycolchlorhydrin im Wasserbade, so erhält man eine gefärbte, dicke Flüssigkeit, die in wässeriger Lösung mit concentrirtem Platinchlorid einen orangegelben ausserordentlich unbeständigen, sehr rasch schwarz werdenden Niederschlag giebt. — Erhitzt man ein Gemenge von Anilin mit überschüssigem Glycolchlorhydrin auf 195—210°, so erhält man nach dem Erkalten eine braune Flüssigkeit, die nach dem Lösen in Wasser und Filtriren einen reichlichen Niederschlag mit Platinchlorid giebt. Dieser ist nicht rein gelb gefärbt. Man reinigt ihn durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Wiederausfällen der hinreichend concentrirten Lösung mit Platinchlorid, aber trotzdem erhält man ihn nicht von constanter Zusammensetzung. Mehrere Proben gaben bei der Analyse 23,65—26,66 Proc. Platin. Bei einer Darstellung wurden 10 Grm. Glycolchlorhydrin mit 4 Grm. Anilin mehrere Stunden auf 210° erhitzt. Aus dem Producte wurde ein Platinsalz erhalten, welches nach zweimaliger Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Regenerirung mit Platinchlorid rein gelb war und nach dem Trocknen im Vacuum bei der Analyse Zahlen gab, welche für die Formel $(C_{12}H_{18}O_2NCl)_2PtCl_4$ passten. Wenn diese Uebereinstimmung keine zufällige ist, so dürfte dem Chlorid, aus welchem dieses Platinsalz entstanden ist, die Constitutionsformel $C_6H_5(C_2H_4OH)_2C_2H_3, NCl$ zukommen.

Wenn man ein Gemenge von 1 Mol. Toluidin mit 3 Mol. Glycolchlorhydrin mehrere Stunden auf 220—225° erhitzt, entsteht eine dicke, braune, zuweilen selbst schwarze Flüssigkeit, die sich in Wasser nur theilweise unter Abscheidung einer flockigen oder schwarzen harzigen Masse löst. Wird das Ganze mit Aether geschüttelt, so färbt sich diese und nimmt eine ansehnliche Menge von Vinyltoluidin C_7H_7, C_2H_3, HN auf, von dem sich ein Theil zuweilen in pulverigem Zustande abscheidet. Man kann dieses Pulver durch Behandeln mit viel

Aether oder besser mit Benzol lösen. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten gefärbte Krystalle derselben Base, die durch Abpressen, Waschen mit wenig Aether und Umkrystallisiren aus Benzol leicht gereinigt werden können. Sie bilden dann vollständig farblose Prismen, welche bei 189—191° schmelzen und bei 183° wieder erstarren, in Wasser ganz unlöslich sind, von mässig concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure gelöst, aber aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert gefällt werden. Der Körper ist demnach eine sehr schwache Base, aber er liefert doch ein gelbes Platindoppelsalz $(C_9H_{11}NHCl)_2PtCl_4$, wenn man Platinchlorid zu seiner Lösung in Salzsäure setzt. — Das Vinyltoluidin bildet sich auch, wenn man Toluidin mit dem gleichen Gewicht Aethylenbromür auf 195—205° erhitzt. Die gebromte Base C_7H_7, C_2H_4Br, HN, welche das normale Product dieser Reaction sein würde, spaltet sich in Vinyltoluidin und Bromwasserstoffsäure.

Die wässerige gefärbte Mutterlauge, aus welcher durch Aether oder Benzol das Vinyltoluidin ausgezogen ist, enthält die salzsauren Salze von 2 Basen $C_7H_5(C_2H_3)_2N$ und $C_7H_5(C_2H_4OH)C_2H_3N$ in variirendem Verhältniss. Eine tiefe Färbung und eine sehr deutliche grüne Fluorescenz der Lösung zeigt das Vorwalten der letzteren Base an. Bei einigen Darstellungen wurde das Platindoppelsalz dieser Base in fast reinem Zustande erhalten, nachdem es dreimal durch Schwefelwasserstoff zersetzt war. Die Platinniederschläge, welche anfänglich braungelb sind, werden schliesslich schön gelb und wenn man sie, in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, erhält man eine gelbe Lösung mit prachtvoller grüner Fluorescenz, welche beim Verdunsten im Vacuum eine gefärbte Krystallmasse hinterlässt. Diese Krystalle lösen sich in Alkohol und scheiden sich in bräunlich gelben Warzen wieder ab, wenn man auf die braungelb gefärbte concentrirte alkoholische Lösung eine Schicht Aether giesst. Sie haben die Zusammensetzung $C_{11}H_{13}NO, HCl$, sind sehr leicht löslich in Wasser. Die concentrirte wässerige Lösung ist braungelb und besitzt ein sehr intensives Färbungsvermögen, bei stärkerer Verdünnung wird sie gelb, sehr stark verdünnt reflectirt sie das Licht schön grün. Beim Behandeln mit Ammoniak trübt sie sich und scheidet nach und nach Tröpfchen ab, die sich zu einer grünen, an der Luft nach einigen Tagen blau werdenden öligen Flüssigkeit vereinigen. Beim Einleiten von Bromdämpfen in die Lösung dieses salzsauren Salzes, trübt sich dieselbe und es scheidet sich ein rother Körper in kleinen, bald erstarrenden rothen, sehr bromreichen Tropfen ab. Die Flüssigkeit absorbirt eine beträchtliche Menge von Brom, ohne ihre neutrale Reaction zu verlieren. Setzt man das trockene salzsaure Salz einer mit Bromdämpfen gesättigten Atmosphäre aus, so verwandelt es sich in eine tiefrothe Flüssigkeit, welche nach 24 stündigem Stehen über Aetzkalk zu einer orangerothen krystallinischen Masse erstarrt. Bei einem Versuche nahmen 100 Th. des Salzes 163 Th. Brom auf. 4 Atome Brom entsprechen 152 Theilen. Nach längerem Verweilen über Aetz-

kalk hatte die rothe Krystallmasse jedoch eine gewisse Menge Brom verloren. Die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Jod (in Jodkalium gelöst) einen braunen, mit Platinchlorid einen rein gelben, aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Niederschlag $(C_{11}H_{13}NO, HCl)_2 PtCl_4$. Durch Behandeln des salzsauren Salzes mit einem grossen Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure und nachheriges Verdunsten wurden Krystalle erhalten, die in Wasser weniger löslich waren, als das salzsaure Salz. Durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, bildeten sie goldgelbe Blättchen, deren gelbe Lösung nicht fluorescirte. Die Analyse ergab die Formel $C_{11}H_{13}NO, HJ$. Mit salpetersaurem Silber gab dieses Salz ein lösliches, stark fluorescirendes salpetersaures Salz.

Neben dem fluorescirenden salzsauren Salz entsteht gleichzeitig das salzsaure Salz der entsprechenden Divinylbase. Durch wiederholtes fractionirtes Fällen mit Platinchlorid lassen sich die beiden Salze trennen. Das Platindoppelsalz der Divinylbase scheidet sich zuerst ab. Es besitzt in reinem Zustande eine mehr fahle Farbe und giebt beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff eine farblose Lösung. Das so erhaltene salzsaure Salz scheidet sich aus absolutem Alkohol in farblosen oder schwach gelblichen Krystallkrusten ab. Ammoniak fällt aus der Lösung farblose Oeltropfen. In einer Bromatmosphäre verwandelt es sich in ein rothes Liquidum, welches über Aetzkalk zu einer rubinrothen Krystallmasse erstarrt. 100 Th. des salzsauren Salzes absorbirten 252 Th. Brom. 6 Atome Brom entsprechen 248 Theilen. Die Analyse des salzsauren Salzes ergab die Formel $C_{11}H_{11}N, HCl = C_7H_5(C_2H_3)_2N, HCl$. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 100° entweicht. Seine Lösung giebt mit Platinchlorid einen aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag, der in siedendem Wasser sehr schwer löslich ist und daraus in zarten, nach dem Trocknen fahlgelben Nadeln krystallisirt. Zusammensetzung $(C_{11}H_{12}NCl)_2PtCl_4$.

Die beschriebenen Basen sind nicht eigentliche Derivate des Toluidins, sie enthalten nicht die Gruppe C_7H_7, sondern Toluenyl C_7H_5. Die Gruppe C_7H_7 giebt H_2 ab und dieser Wasserstoff verwandelt einen Theil des Glycolchlorhydrins in Chloräthyl und Wasser

$$C_2H_5ClO + H_2 = C_2H_5Cl + H_2O.$$

In dem gefärbten Rohproduct der Einwirkung ist in der That Chloräthyl und daneben auch Aethylenchlorür enthalten. Letzteres entsteht offenbar nach der Gleichung

$$C_2H_5ClO + HCl = C_2H_4Cl_2 + H_2O.$$

Die dazu nöthige Salzsäure wird bei der Einwirkung von 3 Mol. Glycolchlorhydrin auf ein einziges Molecül Toluidin frei.

(Compt. rend. 68, 1504.)

Untersuchungen über die Acetone und Aldehyde.[1])

Von C. Friedel.

(Ann. Ch. Phys. Mars et Avril 1869.)

Pinakon $C_6H_{14}O_2$. Wenn man das Product der Wasserstoffeinwirkung auf Aceton destillirt, so steigt, nachdem der Isopropylalkohol übergegangen ist, das Thermometer auf 170° und zwischen 170 und 180° geht ein öliges Product über. Dieses ist identisch mit der von Fittig entdeckten Verbindung, welcher Städeler den Namen Pinakon gegeben hat. Die zwischen 175 und 190° aufgefangenen Destillate ergaben bei der Analyse die Formel $C_6H_{14}O_2$. Mit Wasser geben sie das bekannte Hydrat $C_6H_{14}O_2 + 6H_2O$, welches neben Schwefelsäure nahezu das ganze Wasser verlieren. Das aus dem Oelbade destillirte Pinakon kann lange flüssig bleiben, aber beim Reiben der Gefässwände mit einem Glasstab bilden sich Krystalle und in kurzer Zeit ist das Ganze unter Wärmeentwicklung zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dabei steigt die Temperatur auf 42°. Linnemann hat 2 Modificationen des Pinakons, ein flüssiges und ein krystallinisches, unterschieden. Nach des Verf.'s Versuchen ist dieses unrichtig, die flüssige Modification ist identisch mit der festen und in demselben Zustande wie das Wasser, wenn es unter geeigneten Verhältnissen unter 0° abgekühlt wird. — Wird das Pinakonhydrat destillirt, so geht zuerst Wasser über, welches eine ansehnliche Menge von Pinakon mit fortreisst, später steigt das Thermometer auf 180 bis 185° und bei dieser Temperatur geht wasserfreies Pinakon über. Das Pinakon scheint ein dem Glycol ähnlicher Körper zu sein. Behandelt man es in der Kälte mit gasförmiger Salzsäure, so erhält man ein chlorhaltiges Product, welches sich bei der Destillation zersetzt und mit Kalilauge ein bei 100—110° siedendes campherartig und ätherisch riechendes Oel $C_6H_{12}O$ liefert. Das letztere Product entsteht auch beim Erhitzen des Pinakons mit Eisessig[2]). Durch blosses Erhitzen auf sehr hohe Temperatur in einer zugeschmolzenen Röhre geht das Pinakon nicht in diese Verbindung über. — Phosphorchlorid wirkt sehr lebhaft auf das Pinakon ein und verwandelt es unter Salzsäureentwicklung in ein Chlorür, welches der Verf. bis jetzt nicht in ganz reinem Zustande erhalten hat. Es scheint die Zusammensetzung des Hexylenchlorürs zu haben. Da es sich bei der Destillation unter gewöhn-

---

1) Der Verf. stellt in dieser Abhandlung seine sämmtlichen, seit einer Reihe von Jahren ausgeführten und grösstentheils bereits publicirten Arbeiten über diese beiden Körpergruppen zusammen. Wir theilen davon nur die früher noch gar nicht oder nur unvollständig publicirten Beobachtungen mit. F.

2) Dieser Körper ist das von mir (Ann. Ch. Pharm. 114, 57) beschriebene *Pinakolin*, welches ich durch Erwärmen des Pinakons mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure erhielt. Da das Pinakon angenscheinlich dem Hydrobenzoïn entspricht, so ist das Pinakolin die dem Desoxybenzoïn entsprechende Verbindung. F.

lichem Druck (Siedep. ungefähr 160°) zu zersetzen scheint, wurde es im luftleeren Raum destillirt und das zwischen 60 und 65° aufgefangene Product analysirt. Behandelt man dieses Chlorür mit Natrium, so erhält man ein zwischen 66 und 70° siedendes Liquidum, welches ein Hexylen zu sein scheint. Der Verf. ist der Ansicht, dass die Constitution des Pinakons durch die Formel

$$\begin{array}{cc} CH_3 & CH_3 \\ | & | \\ HOC - & COH \\ | & | \\ CH_3 & CH_3 \end{array}$$

auszudrücken sei. Es wäre danach 4fach methylirtes Aethylglycol und das daraus entstehende Hexylen wäre 4fach methylirtes Aethylen.

Amylalkohol aus Methyl-Butyryl. Das Methyl-Butyryl wurde durch Destillation eines Gemenges von buttersaurem Kalk und essigsaurem Natron bereitet. Da dasselbe in Wasser unlöslich ist, konnte es nicht auf die gewöhnliche Weise mit Natriumamalgam behandelt werden. Der Verf. brachte es zusammen mit Wasser in eine Flasche, die so gross war, dass die Dicke der Oelschicht etwa 1 Cm. betrug und liess nun Natrium in sehr kleinen Stücken in die Flüssigkeit fallen. Dieses bleibt vermöge seines geringen spec. Gewichtes in dem Methylbutyryl und bewirkt, da dieses etwas Wasser gelöst enthält, hier Wasserstoffentwicklung. Setzt man die Operation hinreichend lange fort, so wird fast die ganze Menge von Methylbutyryl in den Alkohol verwandelt. Um diesen abzuscheiden, wurde zuerst durch lange Berührung mit saurem schwefligsaurem Natron das nicht angegriffene Methylbutyryl entfernt. Der Alkohol ging zum grössten Theil zwischen 120 und 123° über, sein Geruch war dem des Methylbutyryls ähnlicher als dem des Amylalkohols. Der Verf. nennt den Alkohol *Iso-Amylalkohol.* Ihm kommt die Constitution CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_3 zu. Er ist verschieden vom Amylalkohol und vom Amylenhydrat, aber wahrscheinlich identisch mit dem von Würtz aus Aethylallyl erhaltenen Alkohol (s. diese Zeitschr. N. F. 4, 490). Mit Jod und Phosphor giebt der Iso-Amylalkohol ein bei 145—147° siedendes Jodür $C_5H_{11}J$, welches beim Behandeln mit essigsaurem Silber neben Amylen (Siedep. 40°) einen bei 130—135° siedenden Aether $C_5H_{11}O.C_2H_3O$ liefert, dessen Geruch dem des Essigsäure-Aethyläthers ähnlich ist. Beide Verbindungen, das Jodür sowohl wie den Essigäther, hat der Verf. nicht in ganz reinem Zustande unter Händen gehabt. — Bei der Behandlung des Methylbutyryls mit Wasserstoff entsteht auch ein Pinakon, welches eine zähe, bei 220—225° siedende Flüssigkeit bildet.

Auch auf das Butyron wirkt der Wasserstoff im Entstehungszustand ein und verwandelt dasselbe in einen Alkohol, welcher beim Behandeln mit Jod und Phosphor ein bei ungefähr 185° siedendes Jodür $C_7H_{15}J$ liefert. Der Verf. erwähnt ferner, dass auch das Methylbenzoyl sich mit Wasserstoff vereinige, aber über die dabei entstehenden Producte macht er keine Mittheilungen.

Ueber die Verbindungswärme des Schwefel- und Selenwasserstoffs.

Von P. Hautefeuille.

(Compt. rend. 68, 1554.)

Die Zersetzung des Jodwasserstoffgases durch Schwefel erfolgt rasch und glatt; sie findet, was sehr wesentlich ist, bei einer Temperatur statt, bei welcher das Gas noch nicht die geringste Dissociations-Tendenz zeigt. Das frei werdende Jod verbindet sich nicht mit dem Schwefel, wenigstens nicht unter Wärmeentwicklung. Der Verf. hat mit den verschiedenen Varietäten des Schwefels gearbeitet, hauptsächlich aber mit fein gepulvertem und getrocknetem krystallisirten, weil dieser die Jodwasserstoffsänre sehr regelmässig zersetzt. Bei diesen Versuchen war die Ersetzung des Jods durch Schwefel von einer Wärmeentwicklung von 6840 Cal. für 1 Acq. begleitet, wenn octaedrischer Schwefel angewandt wurde. Es ist diese Wärmemenge um 2410 Cal. grösser als die, welche nach Favre ein Aeq. Jodwasserstoffsäure bei der Zersetzung in freien Wasserstoff und festes Jod entwickelt (4430 Cal.). Die Verbrennungswärmen dieser Elemente sind nach Favre und Silbermann 34462 für Wasserstoff und 35984 für krystallisirten Schwefel; die Verbrennungswärme des Schwefelwasserstoffs wird demnach = 70486 — 2410 Cal. = 68036 Cal. für 17 Grm. sein. Da die latente Wärme bei der Umwandlung von unlöslichem Schwefel in krystallisirten nach Favre = 3102 Cal. ist, so muss die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs in Wasserstoff und unlöslichen Schwefel von einer Wärmeentwicklung von 712 Cal. begleitet sein. Bei der Verbindung des Wasserstoffs mit dem unlöslichen Schwefel vermittelst der Jodwasserstoffsänre muss demnach eine Wärmeentwicklnng von 3718 Cal. stattfinden. Der Versuch ergab einen höheren Werth, der aber immer geringer als 4430 war. Dieser Mangel an Uebereinstimmung hat seinen Grund in der Schwierigkeit, diese Varietät des Schwefels rein und in grösserer Menge darzustellen. Die Bildung von wässeriger Jodwasserstoffsäure aus Jod und Schwefelwasserstoff ist von einer Wärmeentwicklung begleitet, die von der Auflösung des Schwefelwasserstoffgases in Wasser und von der chemischen Reaction herrührt. Ein Aeq. Schwefelwasserstoff entwickelt beim Lösen in Wasser 3350 Cal. Unter Berücksichtigung dieses Werthes hat der Verf. gefunden, dass 1 Aeq. Schwefelwasserstoff 12000 Cal. in Freiheit setzt, wenn es diese Art von Zersetzung erleidet. Die dabei entstehende und in verdünnter Lösung bleibende Jodwasserstoffsäure enthält nach Favre 14475 Cal. weniger als ihre Elemente. Diese ganze Wärme hätte frei werden müssen, wenn der gelöste Schwefelwasserstoff sich ohne Wärmeabsorption zersetzt hätte. Die absorbirten 2475 Cal. sind die Wärmemenge, welche sich bei directer Verbindung des Wasserstoffs mit der unbestimmten, durch Fällung von Schwefelwasserstofflösung entstehenden Varietät des Schwe-

fels entwickeln muss. — Die Wärmeentwicklung bei der Bildung der Jodwasserstoffsäure nimmt ab, je concentrirter die Lösnng wird, sie wird so lange stattfinden, bis die Säure nicht den Concentrationszustand hat, den sie haben muss, wenn sie nur die Wärmemenge verloren hat, welche zur Zersetzung des Schwefelwasserstoffs in wässeriger Lösung erforderlich ist, d. i. ungefähr 5825 Cal. Es fragt sich, ob bei stärkerer Concentration der Säure die umgekehrte Zersetzung stattfinden kann. Unter Drnck scheint das der Fall zu sein, unter gewöhnlichen Verhältnissen wirkt concentrirte Jodwasserstoffsäure aber nur auf den Schwefel ein, wenn in Folge von Temperaturerhöhnng sich gasförmige Säure entwickelt. Um die oben gefundene Zahl zu controliren, hat der Verf. Schwefelwasserstoff mit einer Lösung von unterchloriger Säure verbrannt. Die Verbrennungswärme wurde nach dieser Methode = 68200 Cal. gefunden. Die Verbindungswärme des Selenwassserstoffs lässt sich auf dieselbe Weise bestimmen. Gasförmige Jodwasserstoffsäure wird durch rothes und durch metallisches Selen zersetzt. Der Versuch zeigt, dass dabei nur eine sehr schwache Wärmeentwicklung stattfindet, der Selenwasserstoff behält die grösste Menge der Constitutionswärme des Jodwasserstoffs. Die Verbindnng des Wasserstoffs mit den beiden bekannten Modificationen des Selens kann danach nur unter Wärmeabsorption stattfinden. Bei Gegenwart von Wasser wird der Selenwasserstoff von Jod ebenfalls zersetzt. Es scheidet sich rothes Selen ab, welches sich nachher mit dem überschüssigen Jod verbindet.

Ueber die Theorie der Aetherbildung durch Salzsäure.

Von C. Friedel.

(Compt. rend. 68, 1557.)

Die Bildung der zusammengesetzten Aether, des Essigäthers z. B. beim Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von Alkohol und Säure lässt sich nicht in der Weise erklären, dass die Salzsäure zuerst Chloräthyl bildet und dieses auf die Säure einwirkt. Das Chloräthyl ist zu beständig, beständiger selbst als der Essigäther und es kann nicht, oder doch nur in untergeordnetem Maasse auf die Essigsäure einwirken, weil dabei Salzsäure entstehen muss und diese bekanntlich den Essigäther in Essigsäure und Chloräthyl zersetzt. Der Verf. hat sich übrigens durch einen direten Versuch überzeugt, dass bei etwa 10stündigem Erhitzen eines Gemisches von Chloräthyl und Eisessig in zugeschmolzenen Gefässen auf 100° keine bemerkbare Reaction stattfindet und weder Salzsäure noch Essigäther entstehen. Die Wirkung der Salzsäure lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass diese auf die Säure einwirkt und diese in das Chlorür verwandelt. Beim Einleiten von Salzsäure in Essigsäure kann diese Reaction natürlich

nicht stattfinden, weil das freiwerdende Wasser augenblicklich die umgekehrte Zersetzung herbeiführt. Ist aber ein Alkohol vorhanden, so wirkt das anfänglich gebildete Chlorür sofort auf diesen ein und das freiwerdende Wasser reicht zur Zersetzung des Aethers nicht aus. Wenn dieses die richtige Erklärung ist, so muss man auch durch Einwirkung von Salzsäure auf die Säuren die Säurechlorüre erhalten, wenn man nur das Wasser im Augenblick, wo es sich bildet, immer fortnimmt und dieses gelingt in der That bei Anwendung von Phosphorsäure-Anhydrid.

Mischt man Benzoësäure mit überschüssigem Phosphorsäure-Anhydrid, leitet über das in einer Retorte befindliche Gemenge trockne Salzsäure und erhitzt die Retorte auf eine dem Siedepunct des Chlorbenzoyls gleiche oder etwas höhere Temperatur, so erhält man ein bei 198° siedendes Destillat, welches nach einmaliger Rectification reines Chlorbenzoyl ist. Aus 20 Grm. Benzoësäure wurden 15 Grm. Chlorbenzoyl erhalten. Die Reaction ist demnach glatt genug, um in Fällen, wo man die Verunreinigung des Chlorids mit Phosphoroxychlorid vermeiden will, als Darstellungsmethode zu dienen [1]). — Wendet man anstatt der Benzoësäure Essigsäure an, so erhält man analoge Resultate, nur ist die Ausbeute geringer und es muss beim Zusammenbringen der Essigsäure mit dem Anhydrid letzteres in kleinen Portionen in die gut abgekühlte Säure geschüttet werden, weil beim raschen Mischen Bräunung eintritt und eine pechartige Masse entsteht.

Diese Versuche scheinen die oben angegebene Erklärung des Aetherbildungs-Processes zu rechtfertigen. Es ist unwahrscheinlich, dass das Phosphorsäure-Anhydrid selbst an der Reaction theilnimmt, denn man weiss, dass sie Benzoësäure und Essigsäure nicht in ihre Anhydride zu verwandeln vermag. Sie kann höchstens gepaarte Säuren bilden und diese geben mit Salzsäure keine Säurechloride, was bei den Anhydriden nach den Versuchen von Gal allerdings der Fall ist.

Neue Beobachtungen über das Hydrogenium.

Von Th. Graham.

(Compt. rend. 68, 1511.)

Der Verf. hat früher (diese Zeitschr. N. F. 5, 132) aus der Verlängerung eines Palladiumdrahtes beim Beladen mit Wasserstoff das spec. Gewicht des sogenannten Hydrogeniums gleich etwas unter 2 berechnet. Da aber der Palladiumdraht beim Austreiben des Wasserstoffs nicht seine ursprüngliche Länge wieder annimmt, sondern eine

1) Durch eine ähnliche Reaction erhielt Békétoff durch Erhitzen eines Gemenges von Benzoësäure, Kochsalz und saurem schwefelsaurem Kali Chlorbenzoyl (Bull. soc. chim 1859, 10 und Jahresber. 1859, 312).

der Verlängerung nahezu gleiche Verkürzung erleidet, so kann man mit gleichem Rechte aus den angeführten Beobachtungen für das spec. Gewicht des Hydrogeniums die Hälfte der obigen Zahl berechnen. Bei einer Reihe von 4 Versuchen mit demselben Draht war die Summe der Verkürzungen etwas grösser, als die der Verlängerungen; während die erstere = 23,99 Mm. war, betrug die letztere nur 21,38 Mm. Aus diesen 4 Versuchen berechnet sich das spec. Gewicht des Hydrogeniums zu 0,8051. Es scheint jedoch, als ob nur der erste Versuch mit irgend einem Platindraht gleichförmige Resultate giebt. Das Austreiben des Wasserstoffs durch Erhitzen verändert den Draht immer mehr oder weniger und bewirkt Unregelmässigkeiten bei der erneuerten Ausdehnung. Bei dem ersten Versuch scheint auch die Ausdehnung und die Verkürzung fast absolut gleich zu sein. Ein neuer Palladiumdraht wurde mit 956,3 Vol. Wasserstoff beladen. Seine Länge stieg von 609,585 Mm. auf 619,354 Mm. Die Verlängerung betrug demnach 9,769 Mm. Nach dem Austreiben des Wasserstoffs mass er nur noch 600,115 Mm., hatte demnach eine Verkürzung von 9,470 Mm. erlitten. Aus diesen Zahlen berechnet sich das spec. Gewicht des Hydrogeniums zu 0,872, während es nach der früheren Berechnungsweise = 1,758 sein würde.

Es ist schon früher erwähnt, dass eine Legirung von Palladium mit Silber ebenfalls Wasserstoff aufnimmt. Neuere Versuche haben bewiesen, dass dieses die Palladiumlegirungen im Allgemeinen thun, wenn die Quantität des fremden Metalles nicht viel mehr als die Hälfte der Legirung ausmacht. Alle diese Legirungen dehnen sich bei der Aufnahme von Wasserstoff aus und zwar stärker als das reine Palladium, bei derselben Menge von Wasserstoff ungefähr um das Doppelte. Dagegen nimmt die Legirung nach dem Austreiben des Wasserstoffs durch Erhitzen ihre ursprüngliche Länge wieder an und eine Verkürzung findet nicht statt.

1. *Palladium, Platin und Hydrogenium.* Durch Zusammenschmelzen von Palladium und Platin wurde eine Legirung bereitet, die 76,03 Proc. Pd und 23,97 Proc. Pt enthielt. Dieselbe war sehr dehnbar, hatte das spec. Gewicht 12,64 und absorbirte wie das Palladium mit Begierde den an ihrer Oberfläche in der verdünnten Säure des Voltameters entwickelten Wasserstoff. Ein Draht von 601,845 Mm. erreichte die Länge von 618,288 Mm., nachdem er 701,9 Vol. Wasserstoff, bei 0° und unter 760 Mm. Druck gemessen. Daraus berechnet sich das spec. Gewicht des Hydrogeniums zu 0,7545. Nach dem Austreiben des Wasserstoffs bei Rothglühhitze nahm der Draht, so genau, wie es zu messen war, seine ursprüngliche Länge und auch sein voriges spec. Gewicht wieder an. Bei einem zweiten Versuche nahm derselbe Draht 619,6 Vol. (258 Cc.) Wasserstoff auf und verlängerte sich zu 618,2 Mm., woraus sich das spec. Gewicht des Hydrogeniums = 0,7473 ergiebt.

2. *Palladium, Gold und Hydrogenium.* Die Versuche wurden mit einer weissen, dehnbaren Legirung ausgeführt, die 75,21 Proc.

Pd und 24,79 Proc. Au enthielt und das spec. Gewicht 13,1 besass. Ein Draht von 601,85 Mm. absorbirte 464,2 Vol. Wasserstoff und verlängerte sich um 11,5 Mm. Daraus berechnet sich das spec. Gewicht des Hydrogeniums zu 0,711. Beim Austreiben des Wasserstoffs nahm der Draht seine ursprüngliche Länge wieder an. Die Resultate eines zweiten Versuches mit demselben Drahte stimmten fast genau mit denen des ersten überein und ergaben das spec. Gewicht = 0,715. Um zu bestimmen, wie viel Gold ausreicht, um die Verkürzung des Drahtes nach dem Austreiben des Wasserstoffs zu verhindern, hat der Verf. Versuche mit verschiedenen Legirungen angestellt und gefunden, dass selbst bei einer Legirung, die nur 7 Proc. Gold enthält, keine nachherige Verkürzung mehr stattfindet.

3. *Palladium, Silber und Hydrogenium.* Legirungen, die 80,75 und 70 Proc. Silber enthielten, absorbirten keinen Wasserstoff mehr. Eine Legirung mit ungefähr 30 Proc. Silber von 11,8 spec. Gewicht absorbirte in dünner Blattform 400,6 Vol. Wasserstoff, verlängerte sich um 1,64 Proc. und nahm nach dem Austreiben des Gases seine ursprünglichen Dimensionen wieder an. Daraus ergiebt sich das spec. Gewicht des Hydrogeniums zu 0,727. Eine Legirung von 66 Proc. Pd und 34 Proc. Ag absorbirte in Drahtform 411,37 Vol. Wasserstoff. Die Länge des Drahtes wuchs von 609,601 Mm. auf 619,532 Mm. Das Gewicht des Drahtes war 3,483 Grm. und sein Volumen 0,3041 Cc., woraus sich die Dichtigkeit des Hydrogeniums zu 0,742 berechnet. Ein zweiter Versuch mit einem anderen Theile desselben Drahtes ergab das spec. Gewicht 0,741. In beiden Fällen fand keine nachherige Verkürzung des Drahtes statt.

4. *Palladium, Nickel und Hydrogenium.* Eine weisse, harte, leicht ausziehbare Legirung aus gleichen Theilen Palladium und Nickel, welche das spec. Gewicht 11,22 hatte, absorbirte 69,76 Vol. Wasserstoff, zeigte eine lineare Ausdehnung von 0,2 Proc. und nahm nach dem Austreiben des Gases die ursprüngliche Länge wieder an.

Eine Legirung von gleichen Theilen Wismuth und Palladium war spröde und absorbirte keinen Wasserstoff. Eine Legirung von 1 Th. Kupfer und 6 Th. Palladium war hinreichend dehnbar, nahm aber keine merkliche Quantität von Wasserstoff auf. Auch die metallischen Blätter, welche beim Behandeln dieser Legirung mit Salzsäure ungelöst bleiben und die nach Debray eine bestimmte Verbindung PdCu sind, besitzen kein Absorptionsvermögen.

Alle obigen Versuche mit Legirungen ergeben für das spec. Gewicht des Hydrogeniums Zahlen, welche zwischen 0,711 und 0,7545 liegen, im Mittel 0,733.

Ein Reagens auf Arsen und Bereitung arsenfreier Salzsäure.

Von A. Bettendorff.

(Mitgetheilt in der chem. Section der Niederrhein. Gesellsch. f. Natnr u. Heilkunde am 10. Juli.

Löst man Arsenige oder Arsensäure in rauchender Salzsäure und fügt eine Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure hinzu, so entsteht ein brauner voluminöser, sich rasch absetzender Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt mit Salzsäure und dann mit Wasser bis zur Entfernung aller Säure gewaschen zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknet. Es resultirt ein graues Pulver von metallischem Arsen, welches beim Reiben im Achatmörser Metallglanz zeigt und beim Erhitzen unter Zurücklassung eines weissen lockeren Pulvers von Zinnoxyd verflüchtigt wird. Mehrere Analysen des Niederschlags, welche durch Verflüchtigung der in einem Porzellanschiffchen sich befindenden Substanz im Kohlensäurestrome angestellt wurden, ergaben folgende Zahlen. Nr. I war aus einer Lösung von arseniger Säure, Nr. II von Arsensäure, Nr. III von arsensaurer Ammon-Magnesia in rauchender Salzsäure mit Zinnchlorürlösung gefällt. Die Zinnchlorürlösung war durch Auflösen von Zinnfolie in concentrirter Salzsäure und Sättigung dieser Lösung mit Salzsäuregas bereitet.

	Angewandte Menge	Rückstand	Arsengehalt
Nr. I	0,6774	0,0104	98,46
	0,5169	0,0074	98,56
Nr. II	0,9086	0,0336	96,30
	0,7372	0,0274	96,29
Nr. III	0,7507	0,0311	95,86

Es gelang nicht den Niederschlag zinnfrei zu erhalten. In einer wässerigen Lösung von arseniger oder Arsensäure entsteht die Fällung mit Zinnchlorür nicht, fügt man indessen soviel von einer concentrirten Salzsäure zu, dass die Mischung schwach raucht, so erfolgt Fällung. Es hängt demnach die Reaction von der Concentration der Salzsäure ab, wie folgende Versuche noch besonders zeigen.

Arsenikhaltige Salzsäure vom spec. Gew.	1,182	giebt sofortige Fällung.
„ „ „	1,135	„
„ „ „	1,123	vollständige Fällung nach einigen Minuten.
„ „ „	1,115	unvollständige Fällung n. längerer Zeit.
„ „ „	1,100	keine Fällung.

Da man eine Auflösung von arseniger Säure in concentrirter Salzsäure als eine Lösung von Chlorarsen in Salzsäure betrachtet, so ergiebt sich die Thatsache, dass die Reaction nur zwischen Zinnchlorür und Chlorarsen stattfindet und dass eine Säure vom spec. Gew. 1,115 arsenige Säure zum Theil als Chlorarsen eine Salzsäure vom spec. Gew. 1,100 arsenige Säure nur als solche auflöst.

Bei obigen Versuchen hatte sich eine beträchtliche Empfindlich-

keit der Reaction gezeigt und wurde daher die Grösse derselben festzustellen gesucht. 0,0633 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia wurden in 25 Cc. reiner Salzsäure vom spec. Gew. 1,185 gelöst, von dieser Lösung je 1 Cc. = 0,001 Grm. Arsen mit reiner Salzsäure von obigem spec. Gew. in folgender Weise verdünnt und immer die ganze Menge der Flüssigkeit zur Reaction verwendet.

1 Cc. Probelösung	= 0,001 met. Arsen	giebt mit $SnCl_2$	sofortige Fällung.
„	+ 50 Cc. Salzsäure		Fällung nach 5 Minuten
„	+ 100 „		„ „ 8 „
„	+ 200 „		„ „ 12 „
„	+ 400 „		„ „ 20 „

Die letzte Verdünnung entspricht $^1/_{475,000}$ Arsen vom Gewichte der ganzen Mischung. Stellt man Lösungen her, in welchen 0,002 im Cc. enthalten ist, so kann man die Verdünnung bis zu einem Millionstel treiben und das Arsen auf das Bestimmteste nachweisen.

Auf Antimonverbindungen wirkt Zinnchlorür selbst bei längerem Erwärmen nicht ein, so dass die Reaction sehr vortheilhaft zur Erkennung des Arsens neben Antimon benutzt werden kann. Man muss nur Sorge tragen, dass, wie aus dem Gesagten hervorgeht, die zu prüfende Lösung mit Salzsäuregas möglichst gesättigt sei. Um z. B. im käuflichen Antimon das Arsen nachzuweisen, wird dasselbe mit Salpetersäure oxydirt, die überschüssige Salpetersäure vollständig verdampft, der Rückstand in einem verkorkten Probircylinder in möglichst starker Salzsäure gelöst und mit Salzsäuregas gesättigte Zinnchlorürlösung oder festes Zinnchlorür zugesetzt. Gegenwart von Schwefelsäure oder Weinsäure verhindert die Reaction nicht. Ich habe in Brechweinstein, welcher für arsenfrei gehalten wurde, einen sehr deutlichen Arsengehalt nachweisen können, überhaupt dürfte die Reaction gerade zur schnellen und sichern Erkennung von Arsen neben Antimon willkommen sein.

Die grosse Empfindlichkeit von Zinnchlorür gegen Chlorarsen liess den Gedanken nahe treten, mit Hülfe desselben den mehr oder weniger grossen Arsengehalt der rohen Salzsäure zu entfernen, eine arsen- und gleichzeitig chlorfreie Salzsäure herzustellen. Wenn man bedenkt, dass eine einigermassen arsenfreie rohe Salzsäure nur aus Schwefelsäurefabriken, welche arsenfreie Kiese oder Schwefel verwenden, bezogen werden kann, diese Säure für viele Zwecke noch mit Schwefelwasserstoff gereinigt werden muss, um die letzten Reste Chlorarsen zu entfernen, so dürfte der Versuch der leichten Darstellung einer reinen rauchenden Salzsäure gerechtfertigt erscheinen.

421 Grm. rohe Salzsäure vom spec. Gew. 1,164 wurden mit rauchender Zinnchlorürlösung vermischt, der Niederschlag nach Verlauf von 24 Stunden abfiltrirt und die Salzsäure aus einer Retorte destillirt. Nach dem Uebergang des ersten Zehntels, welches merkwürdiger Weise einen schwachen Stich in Gelb hatte, nach Verlauf einiger Stunden indessen vollkommnn farblos erschien, wurde die Vorlage gewechselt und fast zur Trocken destillirt. Es wurde eine

Salzsäure erhalten, welche, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, nicht die geringste Trübung von Schwefelarsen zeigte und im Apparate von Marsh nach langem Durchleiten keinen Arsenanflug gab. Der von der rohen Salzsäure abfiltrirte Niederschlag in arsensaure Ammon-Magnesia übergeführt gab 0,2554 Grm. entsprechend 0,02 Proc. metallischen Arsens.

Ueber das Ortho-Xylol, eine neue Modification des Dimethylbenzols.

Von P. Bieber und Rud. Fittig.

Durch die Einführung eines Methylatoms in das Dimethylbenzol erhält man die mit dem Namen *Pseudocumol* bezeichuete Modification des Trimethylbenzols. Nach früheren, von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Laubinger und Jannasch ausgeführten Versuchen (diese Zeitschr. N. F. 4, 577) ist es ganz gleichgültig, ob man dabei von dem synthetisch dargestellten Dimethylbenzol (Methyltoluol), oder von dem Xylol ausgeht, denn in beiden Fällen erhält man dieselbe Modification von Trimethylbenzol. Das sogenannte Xylol des Steinkohlentheers aber ist ein Gemenge isomerischer Kohlenwasserstoffe (s. diese Zeitschr. N. F. 5, 19) und besteht seiner Hauptmasse nach aus der als *Isoxylol* beschriebenen reinen Modification des Dimethylbenzols. Man ist deshalb zu der Annahme berechtigt, dass die beiden bisher bekannten Dimethylbenzole, das Methyltoluol und das Isoxylol, bei gleicher Behandlung dieselbe Modification des Trimethylbenzols liefern.

Dem Isoxylol kommt wegen seiner Entstehung aus der Mesitylensäure höchst wahrscheinlich die Stellung 1 : 3 in der Benzolformel von Keknlé, dem Methyltoluol dagegen, welches unzweifelhaft der Parachlorbenzoësäure u. s. w. entspricht, die Stellung 1 : 4 zu. Die aus beiden Kohlenwasserstoffen entstehende Modification des Trimethylbenzols muss danach die drei Methylatome in der Stellung 1 : 3 : 4 enthalten. Bei der näheren Untersuchung des Pseudocumols zeigte es sich, dass dieser Kohlenwasserstoff auffälliger Weise bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure gleichzeitig zwei isomerische einbasische Säuren $C_9H_{10}O_2$ liefert, welche wir als *Xylylsäure* und *Paraxylylsäure* bezeichneten. Die Ursache der Verschiedenheit dieser beiden Säuren kann nur darin liegen, dass von den drei im Pseudocumol enthaltenen Methylatomen bei der Bildung der Xylylsäure ein anderes in Carboxyl verwandelt wird, als bei der Bildung der Paraxylylsäure. Das Pseudocumol muss darnach zwei mit gleicher Leichtigkeit oxydirbare Methylatome enthalten. Welche zwei Methylatome sind dieses? welches von ihnen ist in der Xylylsäure und welches in der Paraxylylsäure zu Carboxyl oxydirt? Um eine Antwort auf diese für die Erklärung der vorliegenden Isomerie-Verhältnisse so wichtigen Fragen

zu erhalten, gab es nur *ein* sicheres und einigermassen leicht ausführbares Mittel, nämlich die Carboxylgruppen aus den beiden Säuren wieder zu entfernen und zu untersuchen, welche Modificationen des Dimethylbenzols entstehen würden. Wir hielten es im Vorans für wahrscheinlich, dass die Xylylsäure bei dieser Behandlung Isoxylol liefern würde. Keknlé hat bekanntlich durch die directe Einführung der Carboxylgruppe in das Xylol des Steinkohlentheers eine mit unserer Xylylsäure augenscheinlich identische Säure erhalten. Wenn nun, woran wir nicht zweifelten, das von Kekulé zu diesen Versuchen benutzte Xylol ebenso, wie alle Xylolsorten, welche wir unter Händen gehabt haben, vorwiegend aus Isoxylol bestand, so musste nothwendig durch die umgekehrte Reaction, durch die Entfernung der Carboxylgruppe aus der Xylylsäure wieder Isoxylol entstehen. Directe Versuche haben gezeigt, dass diese Voraussetzung vollständig richtig war. Die reine, aus synthetisch dargestelltem Pseudocumol bereitete Xylylsäure zersetzte sich beim Erhitzen mit überschüssigem Aetzkalk schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur und der abdestillirende Kohlenwasserstoff war nach einmaliger Rectification über Natrium chemisch reines Isoxylol. Er siedete ganz constant bei 137—138°, lieferte mit Salpeter-Schwefelsäure die sehr characteristische, bei 177° schmelzende Trinitroverbindung, bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure reine Isophtalsäure und wurde von verdünnter Salpetersäure durchaus nicht oxydirt. Die letztere Eigenschaft ist, wie der Eine von uns schon früher hervorgehoben hat, sehr characteristisch für das Isoxylol. Wir haben uns von Neuem von der Richtigkeit dieser früheren Angabe überzeugt, weil man nach den Versuchen von Ahrens (diese Zeitschr. N. F. 5, 102) Zweifel daran hegen kann. Es ist möglich, dass das Isoxylol im Gemenge mit anderen oxydirbaren Kohlenwasserstoffen mit in die Reaction hineingerissen wird, für sich allein wird es jedenfalls von verdünnter Salpetersäure nicht oxydirt.

Es folgt ans diesen Versuchen, dass bei der Bildung der Xylylsäure aus Pseudocumol das an Ort 4 stehende Methylatom zu Carboxyl oxydirt wird. Danach muss bei der Bildung der Paraxylylsäure entweder das au Ort 1 oder das an Ort 3 stehende Methylatom in Carboxyl übergehen, aber welcher dieser beiden möglichen Fälle in Wirklichkeit stattfindet, darüber kann man a priori kaum eine Vermuthung hegen. Ein analoger Versuch, wie der bei der Xylylsäure ausgeführte, musste aber auch hierüber Aufschluss geben. Wenn in der Paraxylylsäure die Gruppe COHO an Ort 3 steht, so muss durch Wegnahme derselben Methyltoluol (1 : 4) entstehen, im anderen Falle aber muss eine dritte, bis jetzt nicht bekannte Modification des Dimethylbenzols (3 : 4 = 1 : 2) gebildet werden. Wir haben auch diesen Versuch ausgeführt nnd es hat sich dabei das interessante Resultat ergeben, dass die Paraxylylsäure beim Erhitzen mit Aetzkalk in der That einen neuen, vom Isoxylol wie vom Methyltoluol in jeder Hinsicht verschiedenen Kohlenwasserstoff C_8H_{10} liefert, den wir *Ortho-*

Xylol nennen wollen. Die Zersetzung der Paraxylylsäure erfolgt erst bei ausserordentlich hoher Temperatur, aber die Reaction verläuft trotzdem ganz glatt und der abdestillirende Kohlenwasserstoff ist nach einmaliger Rectification rein. Er siedet constant bei 140—141°, also 3° höher als das Isoxylol und besitzt einen ganz andern, viel weniger angenehmen Geruch als das Isoxylol und das Methyltoluol. Die Verschiedenheit des Ortho-Xylols von den beiden bekannten Dimethylbenzolen tritt am deutlichsten bei der Behandlung desselben mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure hervor. Es ist bekannt, dass das Isoxylol sowohl wie das Methyltoluol dadurch ausnehmend leicht, sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur und rasch und vollständig bei ganz gelindem Erwärmen in gut krystallisirende Trinitroverbindungen verwandelt werden, von denen die des ersteren Kohlenwasserstoffs bei 177°, die des letzteren bei 137° schmilzt. Aus dem Orthoxylol lassen sich nur sehr schwierig feste Nitroverbindungen erhalten. Erwärmt man dasselbe eine Stunde lang mit dem nitrirenden Gemisch und giesst dann in Wasser, so scheidet sich eine fast vollständig flüssige Masse ab. Um eine krystallisirende Verbindung zu erhalten, muss man den Kohlenwasserstoff wenigstens 6—8 Stunden mit einem grossen Ueberschuss des Säuregemisches erwärmen, aber auch selbst dann scheidet sich beim Eingiessen in Wasser nur eine halbflüssige, allmälig erstarrende Masse ab. Wäscht man diese mit Wasser und kohlensaurem Natrium und löst in wenig Alkohol, so erhält man beim Verdunsten im Vacuum zuerst Gruppen von kleinen farblosen Krystallen, deren Schmelzpunct bei ungefähr 55° liegt, später scheiden sich Oeltropfen ab.

Von verdünnter Salpetersäure wird das Orthoxylol nur langsam zu einer mit den Wasserdämpfen flüchtigen Säure oxydirt, welche mit der Toluylsäure isomerisch ist. Wir nennen diese Säure *Ortho-Toluylsäure*. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem ziemlich leicht löslich. Aus der stark verdünnten wässerigen Lösung krystallisirt sie in prachtvollen langen, wasserhellen Spiessen, die genau bei 102° schmelzen.

Ihr *Calciumsalz* $(C^8H^7O^2)^2Ca + 2H^2O$ und ihr *Baryumsalz* $(C^8H^7O^2)^2Ba$ sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren in feinen Nadeln.

Ein Gemisch von chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure oxydirt das Orthoxylol ebenfalls nur langsam. Dabei scheidet sich keine Spur von Terephtalsäure oder Isophtalsäure oder überhaupt von einer unlöslichen Säure ab und als wir nach mehrtägigem Erhitzen die Flüssigkeit mit Aether ausschüttelten und den Aether abdestillirten, blieb nur eine kaum wahrnehmbare Spur von organischer Substanz zurück. Wir hofften auf diese Weise Phtalsäure zu erhalten, da diese offenbar die dem Orthoxylol entsprechende Säure ist. Ein directer Versuch mit reiner Phtalsäure hat uns nachträglich aber gelehrt, dass es ganz unmöglich ist, diese Säure auf dem von uns eingeschlagenen Wege zu erhalten. Bringt man nämlich Phtal-

säure mit dem Chromsäure-Gemisch zusammen und erwärmt, so wird die Säure noch bevor die Flüssigkeit ins Sieden geräth, unter sehr lebhafter Kohlensäure-Entwicklung verbrannt.

Schliesslich wollen wir noch erwähnen, dass mehrere bei der Untersuchung des Steinkohlentheer-Xylols beobachtete Erscheinungen zu der Annahme berechtigen, dass darin neben Isoxylol und Methyltoluol auch eine gewisse Quantität von Orthoxylol enthalten ist. Vielleicht ist auch die von Ahrens beobachtete niedrig schmelzende Toluylsäure, welche er in reinem Zustande nicht erhalten konnte, ein Oxydationsproduct des Orthoxylols und nicht des Isoxylols.

Umsetzungswärme einiger isomerer Verbindungen.

Von L. Troost und P. Hautefeuille.

(Compt. rend. 69, 48.)

Nach den Versuchen der Verf. ist die Wärme, welche bei der Umwandlung von 1 Grm. Cyansäure in Cyamelid frei wird = 410 Cal. Die Wärme, welche bei der Umwandlung des Cyamelids in Cyanursäure frei wird, wurde bestimmt durch einen Vergleich der beiden Wärmen, welche entwickelt werden, wenn man die beiden Körper, jeden für sich, mit concentrirter Kalilauge behandelt. Beide liefern dabei cyanursaures Kali. Es ist eine kleine Correction erforderlich, weil das Cyamelid gleichzeitig eine kleine Menge cyansaures Kali liefert. Dieses rührt aber offenbar nur daher, dass das Cyamelid noch etwas unveränderte Cyansäure enthält, denn ein längere Zeit aufbewahrtes Cyamelid giebt fast gar kein cyansaures Salz. Auf diese Weise wurde gefunden, dass 1 Grm. Cyamelid beim Uebergang in Cyanursäure 76 Cal. absorbirt. Die Cyanursäure muss demnach Wärme entwickeln, wenn sie sich in Cyamelid verwandelt. Diese allotrope Umwandlung ist im Gegensatz zu dem, was man meistens beobachtet, von einer Abnahme der Dichte bei einer in der Nähe von 20° liegenden Temperatur begleitet, denn die Dichte der Cyanusäure ist bei 0° = 1,768, bei 19° = 2,500, bei 24° = 2,228, bei 48° = 1,725, während die des Cyamelids bei 0° = 1,974 und bei 24° = 1,774 ist. — Eine ähnliche Erscheinung haben die Verf. bei dem amorphen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel beobachtet. Die Dichte desselben wurde = 2,046 gefunden, das ist geringer als die des octaëdrischen Schwefels (2,07 nach Ch. Sainte-Claire Deville), aber trotzdem entwickelt der amorphe Schwefel beim Verbrennen weniger Wärme als der octaëdrische.

Nach den Bestimmungen von Favre verliert 1 Aeq. glasige arsenige Säure 1326 Cal. bei der Umwandlung in die undurchsichtige Modification. Die bekannten Dichten dieser beiden Modificationen zeigen, dass hier gleichfalls eine Ausnahme von dem allgemeinen Ver-

hältniss zwischen der Dichte und Verbrennungswärme stattfindet. Da die Anomalie bei der Cyanursäure mit einem Dichtigkeitsmaximum verbunden ist, haben die Verf. untersucht, ob nicht die Modification der arsenigen Säure, welche die meiste Wärme enthält, gleichfalls ein solches Dichtigkeitsmaximum zeigt. Der Versuch ergab, dass dieses in der That der Fall ist. Die glasige Säure zeigt ein Dichtigkeitsmaximum in der Nähe von 14° Temperatur. Die glasige Säure verliert bei ihrer Umwandlung in die prismatische Säure 623,7 Cal. für 1 Acq. und dabei findet in Uebereinstimmung mit der allgemeinen Regel eine Contraction statt. Da die glasige Säure beim Uebergang in die undurchsichtige Modification nach Favre 1326 Cal. und beim Uebergang in die prismatische Modification nur 623,7 Cal. entwickelt, so muss die prismatische Säure, wenn sie in die undurchsichtige Modification übergeht, Wärme entwickeln. Allein, da diese Wärmeentwicklung von einer Dichtigkeitsabnahme begleitet ist, so findet hier eine neue Ausnahme von der Regel statt. Diese rührt jedoch offenbar von der grossen Ausdehnbarkeit der prismatischen Säure her.

Ueber die Patellarsäure, eine neue Flechtensäure.

Von Dr. C. H. Weigelt.

(Vom Verf. mitgetheilter Auszug aus seiner Inaug.-Dissert. Leipzig, 1869.)

Verf. hat eine seinerzeit von Knop (Landw. Vers.-St. 1865. Heft 6) als neu angesprochene Flechtensäure aus der Parmelia scruposa (Patellaria scruposa) näher untersucht. Die Säure ist nach dieser Arbeit nicht identisch mit den bekannten Flechtensäuren, sie verbindet sich leicht mit Basen zu äusserst unbeständigen Salzen und liefert, mit kaltem Barytwasser versetzt, vorübergehend ein blaues Salz. Durch kochendes Barytwasser wird neben kohlensaurem und oxalsaurem Baryum eine neue Säure (β Patellarsäure) abgespalten, von theilweise wesentlich anderen Eigenschaften.

Die Patellarsäure hat die Zusammensetzung: $C_{17}H_{20}O_{10}$. Sie bildet zwei Reihen von Salzen. Die Ammoniumsalze, worin 1 und 2 At. H durch NH_4 vertreten waren, wurden dargestellt und analysirt. Zur Bildung des Salzes $C_{17}H_{18}(NH_4)_2O_{10}$ scheint Sonnenlicht erforderlich zu sein.

Als Zersetzungsproducte der Säure treten auf Kohlensäure, Oxalsäure und Orcin.

Der Aether der Säure konnte nicht erhalten werden, ebensowenig, und zwar dies aus Mangel an Material, wurde die Zusammensetzung der β Patellarsäure ermittelt.

Die Flechte enthält zwischen 2—3 Proc. Patellarsäure. Die Säure liegt zwischen der äusseren Rinden- und Gonidienschicht, an der Re-

action auf Barytwasser wurde sie hier mikroskopisch aufgefunden. Der Schluss der Abhandlung beschäftigt sich mit der Asche der Parmelia scruposa und der Zusammensetzung der Flechte im Allgemeinen.

Ueber Bromtoluol, Bromtoluolsulfosäure und isomere Toluolsulfhydrate.

Von H. Hübner und O. Wallach.

Wir haben früher schon die Bildung einer mit dem bekannten Toluolsulfhydrat isomeren Verbindung erwähnt (diese Zeitschr. N. F. 5, 93), hier soll die Entstehung und das Verhalten derselben genauer beschrieben werden, um das früher von uns angeführte Verfahren zur Bildung isomerer Verbindungen für die Sulfhydrate zu begründen.

Wie ebenfalls in dieser Zeitschrift (N. F. 5, 138) mitgetheilt worden ist, haben wir beobachtet, dass das eine reine Bromtoluol eine krystallinische Verbindung ist, welche man zweckmässig in folgender Art erhält, freilich stets mit sehr grossem Verlust.

Aus dem rohen Bromtoluol grössere Mengen der darin enthaltenen festen Verbindung durch starke Abkühlung abzuscheiden, zeigte sich nicht vortheilhaft, weil beim Abpressen der Krystallkuchen zwischen Papier ein sehr grosser Theil durch das Schmelzen und Lösen der Krystalle in dem flüssigen Theil verloren geht und ein an krystallisirter Verbindung nicht mehr *sehr reiches* flüssiges Bromtoluol selbst durch starke Kälte nicht erstarrt. Schnell und ziemlich vortheilhaft erhält man grosse Menge des festen Bromtoluols durch Schütteln der flüssigen Masse mit dem halben Volum rauchender Schwefelsäure in der Kälte oder bei geringer Erwärmung, um unter geringer Erhöhung des Verlustes die Reinigung zu beschleunigen. Nach einiger Zeit scheiden sich auf der Schwefelsäure beim Erkalten feste Krystallmassen ab, die durch Waschen mit Wasser sich als leicht erstarrendes Oel abscheiden. Bei der Destillation erstarrt das bei 181° übergehende Bromtoluol in der Vorlage sofort, so lange jene durch die heisse Flüssigkeit nicht zu sehr erwärmt ist. Die Krystalle bleiben in der Zimmerwärme vollständig fest, durch die Handwärme schmelzen sie unter Verbreitung beträchtlicher Kälte, und bleiben trotz Abkühlung sehr lange flüssig, wie es scheint wegen Abgabe von Wärme.

Ihr Schmelzpunct liegt bei 28,5°. Wasser hat auf die Krystallisationsfähigkeit keinen Einfluss. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an und besitzen einen beträchtlichen Glanz und ziemlich grosse Härte. Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, die Beimischung, welche das feste Bromtoluol flüssig erhält, abzuscheiden. Als wir zwei Theile des rohen, flüssigen Bromtoluols, von dem der eine bei 180°, der zweite bei 183° siedete und welche beide in einer Kältemischung keine Krystalle absetzten, zugleich mit einem dritten Theil des bei 28,5° schmelzenden Bromtoluols neben einander durch Chromsäure oxydirten,

erhielten wir in allen drei Fällen grosse Mengen einer über 230° schmelzenden Säure, die also wesentlich *Parabrombenzoësäure* war, der nur eine geringe, schwer abzuscheidende Menge von möglicherweise entstandener Bromsalyl- oder Brombenzoësäure beigemengt sein konnte.

Nach den Versuchen von Wroblewsky (diese Zeitschr. 5, 322), der ein flüssiges, bei 183° siedendes Bromtoluol gefunden hat, ist es aber gewiss sehr wahrscheinlich, dass das feste Bromtoluol, vielleicht durch nur sehr geringe Mengen eines isomeren flüssigen Bromtoluols gelöst gehalten wird. Diese Ansicht wird durch die folgenden Versuche unterstützt, da diese zeigen, dass sich das aus dem flüssigen Bromtoluol bereitete Toluolsulfhydrat ganz so verhält, als hätte man es mit dem aus dem krystallisirten Bromtoluol erhaltenen Toluolsulfhydrat zu thun, dem aber eine *geringe Menge einer sehr ähnlichen isomeren* Verbindung beigemengt sei. Das Toluolsulfhydrat aus dem krystallisirten Bromtoluol ist nämlich in der Kälte krystallinisch, das aus dem flüssigen Bromtoluol bleibt flüssig. Wir führen daher die früher mit dem flüssigen Bromtoluol erhaltenen Verbindungen neben den später aus dem festen Bromtoluol noch einmal dargestellten Verbindungen an.

1. *Metabromtoluolsulfosäure* entsteht leicht auf die angeführte Weise, durch Lösen des flüssigen Bromtoluols in rauchender Schwefelsäure, die Säure selbst wurde nicht weiter untersucht, die gut krystallisirenden Salze derselben wollen wir mit einem *f* bezeichnen, um sie von den entsprechenden Salzen aus krystallisirtem Bromtoluol zu unterscheiden.

*f*Metabromtoluolsulfosaurer Kalk $(C_6H_3BrCH_3SO_3)_2Ca + 1\frac{1}{2}$ aq. krystallisirt aus Wasser in zarten, büschelförmig vereinigten Krystallen, die bei 100° ihren Wassergehalt verlieren. Durch Destillation mit $Ca(OH)_2$ gelang es nicht aus dem Salz Bromtoluol leicht zurückzugewinnen.

*f*Metabromtoluolsulfosaures Natron $C_6H_3BrCH_3SO_3Na$ entsteht aus dem vorigen, durch vorsichtigen Zusatz von Na_2CO_3. Das Salz enthält Kystallwasser, welches so leicht entweicht, dass man die Bestimmung desselben nicht sicher ausführen kann; es krystallisirt aus Wasser in warzenförmig vereinten Nadeln, aus Alkohol in durchsichtigen Blättchen.

2. *f*Metabromtoluolsulfochlorid $C_6H_3Br.CH_3.SO_2Cl$ entsteht aus dem Natronsalz der Sulfosäure durch Erwärmen mit PCl_5. Fügt man zu den entstandenen Verbindungen langsam Wasser, so scheidet sich das Chlorid als hellbraunes, unangenehm riechendes Oel ab, das selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt. In Alkohol ist es leicht löslich.

3. *f*Metabromtoluolsulfhydrat $C_6H_3Br.CH_3.SH$ wird aus dem Chlorid durch Kochen mit Zink und Schwefelsäure, bei weitem schneller und vortheilhafter aber durch Kochen mit Zinn und Salzsäure erhalten. Zweckmässig destillirt man das gebildete Sulfhydrat mit Wasserdämpfen von dem Metallchlorid ab. Es ist eine unangenehm riechende, noch bei — 20° leichtflüssige Verbindung, die über $CaCl_2$

oder KOH getrocknet werden kann und dann, nicht ganz unzersetzt, stetig bei 245—246° siedet. In Wasser ist das Metabromtoluolsulfhydrat unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit schön blauer Farbe, unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure gelöst. Das Wasserstoffatom der SH-Gruppe lässt sich leicht gegen Metalle austauschen. Die so erhaltenen Salze zeichnen sich durch ihre grosse Unlöslichkeit in Wasser und grossentheils auch in Alkohol aus; sie sind amorph.

Das Bleisalz $(C_6H_3BrCH_3S)_2Pb$ *(f)* wird erhalten durch Fällung einer alkoholischen Lösung des Sulfhydrats mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung und sorgfältiges Auswaschen des Niederschlags mit Alkohol und Wasser. Das Salz besteht aus einem in Wasser und Alkohol unlöslichen Niederschlag von lebhaft gelber Farbe. Im getrockneten Zustande zeigt es sich beim Zerreiben stark electrisch. Bei höherer Temperatur (über 150°) schmilzt es zu einem rothen Glase zusammen.

Das Quecksilbersalz $(C_6H_3BrCH_3S)_2Hg$, durch Kochen der alkoholischen Lösung des Sulfhydrats mit rothem Quecksilberoxyd dargestellt, ist eine in viel heissem Alkohol lösliche, weisse Gallerte.

Das Quecksilberchloridsalz $C_6H_3Br.CH_3.SHgCl$, durch Vermischen der alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid und Sufhydrat als weisser, ins grünliche schimmernder Niederschlag gefällt, ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich. Es schmilzt bei 172—175° und bildet dann eine durchsichtige glasige Masse.

Das Silbersalz ist ein grünlich-gelber, gallertartiger Niederschlag, der bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu dem in Alkohol gelösten Mercaptan entsteht. — Mit Alkalien scheint sich das Bromsulfhydrat nur schwieriger zu verbinden, wenigstens scheidet sich bei Zusatz von alkoholischer Kalilösung zu seiner Lösung in Alkohol kein Salz ab. Das Kupfersalz, auf analoge Weise erhalten, ist röthlich braun.

4. *(*Metatoluolsulfhydrat $C_6H_4.CH_3.SH$. Entsteht durch mehrtägiges Schütteln der alkoholischen Lösung des vorigen mit Natriumamalgam. Es ist ebenfalls ein leichtflüssiges Oel, von einem dem vorigen ähnlichen, nur stärkerem, reizenden Geruch. Es siedet stetig bei 187—188° ohne Zersetzung und bleibt in einer Kältemischung flüssig. Gegen Lösungsmittel und die Lösungen von Metallsalzen verhält es sich wie das gebromte Metatoluolsulfhydrat. Seine Salze werden auf entsprechende Weise dargestellt, sind aber viel löslicher.

Das Bleisalz *(f)* $(C_7H_7S)_2Pb$ ist ein schwerer flockiger, schön gelber Niederschlag; getrocknet ist er nicht electrisch. Schon in heissem Wasser sintert er zu einer rothen klebrigen Masse zusammen. Der Schmelzpunct liegt gegen 70°. Das Salz ist in Alkohol etwas löslich.

Das Silbersalz *(f)* C_7H_7SAg ist nicht krystallinisch; frisch gefällt, weisslich gelb und färbt sich bald tiefer gelb.

Das Quecksilbersalz *(f)*$(C_7H_7S)_2Hg$ besteht aus glänzenden, kleinen

weissen Krystallnadeln, die in Alkohol ziemlich löslich sind. Schmilzt bei 110° zu einem wasserhellen Glas zusammen.

Das Quecksilberchloridsalz $f C_7H_7SHgCl$, weiss, krystallinisch; schmilzt bei 128—130°.

Gegen Alkalien verhält sich das Metatoluolsulfhydrat wie die gebromte Verbindung. Von concentrirter Salpetersäure wird es nicht zerstört.

1. *Metabromtoluolsulfosäure aus krystallisirtem Bromtoluol.* Die freie Säure wird erhalten durch Zersetzen des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff. Sie krystallisirt aus Wasser oder Aether in sehr kleinen farblosen, sehr löslichen Nadeln oder Tafeln, die unter dem Mikroskop schiefwinklig erscheinen. Versetzt man eine sehr concentrirte Lösung von festem Bromtoluol in rauchender Schwefelsäure mit wenig Wasser, so scheidet sich nach dem Erkalten die freie Säure in kleinen, glänzenden Blättchen ab.

Metabromtoluolsulfosaures Blei $(C_6H_3BrCH_3SO_3)_2Pb$ bildet, durch Sättigung der freien, durch Lösen des krystallisirten Bromtoluols in überschüssiger, rauchender Schwefelsäure dargestellten Säure mit kohlensaurem Blei und nachheriges Ausziehen der Masse mit Wasser erhalten, nach dem Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure, garbenförmig vereinigte, durchsichtige lange Nadeln, die bei dichter Lagerung undurchsichtig erscheinen und einen schönen Atlasglanz besitzen.

Metabromtoluolsulfosaures Natron bildet, aus Alkohol krystallisirt, kleine Nadeln, die bei langsamer Krystallisation in grosse, sehr dünne Tafeln übergehen, und ebenfalls zur Bestimmung des Krystallwassers nicht geeignet sind.

r Metabromtoluolsulfosaurer Kalk $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_3)_2Ca + 3H_2O$ krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, die eine grosse Neigung haben, sich über den Rand des Gefässes hinauszuziehen. Langsam aus Alkohol oder Wasser krystallisirt, hildet das Salz derbe, oft gekreuzte, seidenglänzende Nadeln. Die genannten Salze enthalten alle Krystallwasser, verwittern aber theilweise schon über Schwefelsäure gestellt. Es wurde besonders darauf geachtet, ob die Lösungen dieser Salze selbst ihre letzten Mutterlaugen, Krystalle von gleicher Gestalt absetzen. Man konnte in den eingetrockneten Mutterlaugen keine wesentlich verschiedenen Krystallgestalten beobachten, daher anzunehmen ist, dass diese Salze wenigstens *sehr* vorherrschend nur *eine* Sulfosäure enthalten. Wir werden diesen wichtigen Punct noch einer weiteren Prüfung unterwerfen.

k Metabromtoluolsulfochlorid wurde auf dieselbe Art wie das besprochene Chlorid dargestellt, es zeigte keine in die Augen fallenden Verschiedenheiten von dem Chlorid aus flüssigem Bromtoluol.

k Metabromtoluolsulfhydrat, diese Verbindung wurde, wie früher angegeben ist, mit Zinn und Salzsäure dargestellt, sie siedet nicht ganz unzersetzt bei 245° und erstarrt bei ungefähr + 7° zu einer strahligen, weissen Krystallmasse. Die Salze zeigen dieselben Eigen-

schaften, wie die entsprechenden, aus dem flüssigen Bromtoluol dargestellten.

Das *k Metatoluolsulfhydrat* aus der vorhergehenden Verbindung mit Natriumamalgam erhalten, siedet bei 188° und erstarrt in einer Kältemischung zu einer prachtvollen, ganz gleichartigen, farblosen Krystallmasse, die nicht von Flüssigkeit durchdrungen erscheint, also wohl kein Gemisch isomerer Verbindungen ist. Ihr Schmelzpunct liegt ungefähr bei + 2°. Die Salze des *k* Metatoluolsulfhydrats zeigen gegen die der entsprechenden Verbindung aus flüssigem Bromtoluol keinen merklichen Unterschied.

Ueber das von uns schon erwähnte *Toluidin*, welches nachträglich auch von Herrn Dr. Körner, nach dem von dem Einen von uns bereits seit langer Zeit benutzten Verfahren dargestellt worden ist, werden wir in allernächster Zeit genauer berichten.

	Benzylsulfhydrat (Benzylmercaptan)	Orthotoluolsulfhydrat (Metabenzylsulfhydrat)	Metatoluolsulfhydrat aus flüssigem Bromtoluol	Metatoluolsulfhydrat aus festem Bromtoluol
Siedepunct.	194—195°	188°	188°	188°
Schmelzpunct.		42,5° krystallisirt mit grosser Leichtigkeit in grossen Blättern. [3])	bei — 20° noch flüssig	+ 2° krystallisirt in schönen durchsichtigen breiten Nadeln.
Löslichkeit.	Löslich in Alkohol.	Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol; löslich in conc. Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe.		
Bleisalz. [1])	Hellgelbe Blätter.	Orangegelbe Flocken. Durch Licht zersetzlich. [5])	Tief gelb, amorph. Schmelzp. ungefähr 70°. Gegen Licht beständig.	Tief gelb, amorph. Schmelzp. 76 bis 78°. Gegen Licht beständig.
Quecksilbersalz. [2])	Lange seideglänzende Nadeln.	Weisse Blätter. Durch Licht zersetzlich.	Schön glänzende weisse Nadeln. Schmelzp. 110°. Gegen Licht beständig.	Schön glänzende weisse Nadeln. Gegen Licht beständ. Schmzp. 123—126°.
Silbersalz.	Weiss.	Zeisiggrün.	Hellgelb.	Weiss (bald gelb werdend).
Kupfersalz.	Grün.	Grün.	Schmutzig gelb.	Schmutzig gelb.
Verhalten gegen Salpetersäure.	Giebt *Schwefelsäure*, geringe Mengen von Benzoësäure u. Bittermandelöl.	Giebt ganz geringe Mengen von Schwefelsäure		

Göttingen, im Juni 1869.

1) Märker, Ann. Ch. Pharm. 136, 75. 2) ebendas. 77. 3) ebendas. 79. 4) ebendas. 80. 5) ebendas. 81.

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Platinchlorid.

Von K. Birnbaum.

Wenn man Platinchlorid mit schwefliger Säure behandelt, so wird bekanntlich zuerst Platinchlorür, später aber das Sulfit des zweiwerthigen Platins gebildet. Man hat es hier mit zwei verschiedenen Reactionen zu thun. Bei der ersten wird die schweflige Säure durch das Chlor des Platinchlorids zu Schwefelsäure oxydirt, bei der zweiten aber tritt für Chlor schweflige Säure ein. Bei dieser zweiten Reaction sind drei Fälle möglich, sie kann verlaufen nach einer der folgenden Gleichungen: $PtCl_2 + H_2SO_3 = Pt{}^{Cl}_{HSO_3} + HCl$ oder $PtCl_2 + H_2SO_3 = PtSO_3 + 2HCl$ oder $PtCl_2 + 2H_2SO_3 = Pt{}^{HSO_3}_{HSO_3} + 2HCl$. Die mittlere von diesen drei Gleichungen ist von Liebig, Litton und Schnedermann, J. Lange und Claus benutzt zur Darstellung von Sulfiten des Platins, Claus hat vielleicht auch die letzte Reaction benutzt, als er das saure Sulfit des Platins darstellte. Die Reaction, welche durch die erste Gleichung ausgedrückt wird, ist aber bisher noch nicht benutzt, wenigstens hat man noch keine gut characterisirten Salze mit ihrer Hülfe dargestellt. Allerdings bekam Claus (Ann. Ch. Pharm. 63, 357), als er Platinchlorid durch schweflige Säure entfärbt hatte, auf Zusatz von Kaliumhydrat eine gelbe Lösung, welche ein Gemisch von Salzen lieferte; deren Zusammensetzung stellte er aber nur qualitativ fest, er fand in ihnen Platin, Kalium, Chlor und schweflige Säure. Als vor einigen Jahren Schottländer (diese Zeitschr. N. F. 2, 739) auf meine Veranlassung das Platinhyposulfit studirte, suchten wir Ammoniumplatinchlorür so darzustellen, dass wir schweflige Säure auf Platinsalmiak einwirken liessen. Dabei bildete sich neben dem Ammoniumplatinchlorür immer eine Verbindung, die in gelben Nadeln krystallisirte und welche neben Platin und Ammonium, Chlor und schweflige Säure enthielt. Offenbar hatten wir in der Anwendung von Platinsalmiak statt Platinchlorid ein Mittel gefunden, die schnelle Ueberführung des Platinchlorürs in das Sulfit zu verlangsamen. Claus hat die von ihm erwähnten Schwierigkeiten bei der Reindarstellung solcher Salze gewiss durch die Anwendung von freiem Platinchlorid herbeigeführt. Erst jetzt habe ich die vor einigen Jahren begonnene Untersuchung fortsetzen können und bin, da ich durch die erwähnte Arbeit von Schottländer veranlasst wurde, vom Platinsalmiak ausgegangen.

Trägt man Platinsalmiak in eine concentrirte wässerige Lösung von schwefliger Säure ein und erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade, indem man von Zeit zu Zeit die verdunstende schweflige Säure ersetzt, so bekommt man eine gelbe Lösung. Diese wurde bis zur Krystallisation eingedampft, dann wieder mit einem kleinen Ueberschuss

an schwefliger Säure zersetzt und nun über Schwefelsäure und Aetzkalk der Krystallisation überlassen. Nachdem einige Krystalle von Ammoniumplatinchlorür sich gebildet hatten, schossen lange orangegelbe Nadeln einer Verbindung an, welche Platin, Ammonium, Chlor und schweflige Säure enthielten. Diese Krystalle waren frei von Krystallwasser, zerflossen aber an der Luft. Die Analyse ergab, dass die in der Verbindung enthaltenen Atome in dem Verhältniss standen: $Pt : 3Cl : SO_3 : 2NH_4$. Die vier Verwandtschaftseinheiten, welche durch das zweiwerthige Platin und die beiden Atome Ammonium gegeben sind, können durch das vorhandene Chlor und die schweflige Säure nur gesättigt sein, wenn von der schwefligen Säure der einwerthige Rest HSO_3 in der Verbindung enthalten ist. In der That gelang es durch Neutralisation der wässerigen Lösung der gelben Krystalle, welche stark sauer reagirte, mit Kalincarbonat ein Atom Wasserstoff in der Verbindung durch Kalium zu vertreten. Die neutrale Lösnng gab schön ausgebildete rhombische Krystalle von orangegelber Farbe, in welchen dnrch die Analyse das Atomverhältniss $Pt : 3Cl : SO_3 : 2NH_4 : K$ gefunden wurde. Ehe ich aber eine Formel für die Verbindung aufstellen konnte, mnsste bestimmt werden, ob die schweflige Säure in den Combinationen an Platin oder an Ammonium gebunden war. Wenn nun Platinchlorür in der ersten Verbindung enthalten gewesen wäre, hätte sie mit Ammoniak das grüne Magnus'sche Salz oder doch das Chlorid einer Platinbase geben müssen. Das war aber nicht der Fall; die gelbe Lösung wurde auf Zusatz von Ammoniak, in geringem Ueberschnss, farblos nnd liess nun ein weisses Salz in mikroskopischen Nadeln fallen, welches frei war von Chlor und die Zusammensetzung $(NH_3)_4PtSO_3$ besass, also als das Sulfit der Platinbase betrachtet werden kann, deren Chlorid Reiset bekam durch Behandlung des grünen Magnus'schen Salzes mit Ammoniak. Nachdem so erkannt war, dass in der Verbindung der einwerthige Rest HSO_3 enthalten und dass dieser an das Platinatom gebunden sei, konnte man folgende Formeln für die obigen Verbindungen aufstellen: $Pt^{Cl}_{HSO_3} + 2NH_4Cl$ und $Pt^{Cl}_{KSO_3} + 2NH_4Cl$. Die zuerst beschriebenen gelben Nadeln bilden also ein Doppelsalz aus Chlorammonium mit einer Verbindung, welche die Eigenschaften einer einbasischen Säure hat und die man passend als chlorplatinschweflige Säure bezeichnen könnte; die aus diesen Nadeln durch Neutralisation mit Kaliumcarbonat erhaltenen rhombischen Krystalle stellen das Kaliumsalz dieser Säure, anch in einer Doppelverbindung mit Chlorammoninm, dar. Dass wirklich bei der Bildung dieser Verbindungen durch die Einwirkung der schwefligen Säure auf Platinsalmiak zuerst Ammoniumplatinchlorür entsteht nnd dass dann in diesem Chlor durch den einwerthigen Rest HSO_3 vertreten wird, ergiebt sich daraus, dass Ammoniumplatinchlorür direct mit schwefliger Säure die gelben Nadeln von $Pt^{Cl}_{HSO_3} + 2NH_4Cl$ lie-

fert. Dieser Weg der Darstellung ist sogar vorzuziehen, weil sich hier keine Schwefelsäure bildet, die, wie unten näher angegeben, störend einwirken kann.

Es lag nun nahe zu vermuthen, dass, gerade wie aus dem Hydrat der schwefligen Säure der einwerthige Rest HSO_3 für Chlor eintritt, auch solche Reste aus Sulfiten Chlor substituiren könnten. Ich löste deshalb Ammoniumplatinchlorür in einer concentrirten Lösung von neutralem Ammoniumsulfit auf, die Lösung war nahezu farblos. Beim Eindampfen bildeten sich Krystalle, welche wahrscheinlich dem monoklinen Systeme angehören und eine hellgelbe Farbe besassen. Die Analyse führte für diese zu der Formel: $Pt{}^{Cl}_{NH_4SO_3} + (NH_4)_2SO_3 + 3H_2O$, hier haben wir also Ammoniumplatinchlorosulfit mit Ammoniumsulfit in einer Doppelverbindung, auch auf diesem Wege sind somit neutrale Salze der neuen Säure zu erhalten.

Ebensogut, wie man zu den Salzen der chlorplatinschwefligen Säure kommt, wenn man von den Doppelsalzen des Platinchlorids oder Platinchlorürs mit Chlorammonium ausgeht, kann man auch die entsprechenden Kaliumdoppelverbindungen als Ausgangspunct benutzen. Kaliumplatinchlorid verhält sich gegen schweflige Säure ganz wie Platinsalmiak. Aus der gelben Lösung kamen aber zuerst Krystalle von saurem Kaliumsulfat und die dadurch der zu ihrer Bildung nothwendigen Menge von Kaliumsalzen beraubten Platinverbindungen konnten nicht in Krystallen erhalten werden. Als nun der Verlust an Kaliumsalzen durch Chlorkalium ersetzt wurde, erhielt ich schön ausgebildete rhombische Krystalle, welche die Zusammensetzung besassen: $Pt{}^{Cl}_{KSO_3} + 2KCl$. — Endlich gelang es mir auch durch Einwirkung von saurem Ammoniumsulfit auf Ammoniumplatinchlorür, beide Chloratome des Platinchlorürs durch den einwerthigen Rest HSO_3 zu vertreten. Ich erhielt aus der farblosen Lösung von Ammoniumplatinchlorür in wässeriger schwefliger Säure grosse farblose Krystalle von der Zusammensetzung $Pt{}^{HSO_3}_{HSO_3} + 2NH_4Cl + H_2O$. Diese gaben bei 100° nur das Krystallwasser, bei 150° aber die Hälfte der schwefligen Säure als H_2SO_3 ab. Diese Verbindung muss sich wie eine zweibasische Säure verhalten.

Die Salze dieser zweiten Säure habe ich noch nicht untersucht. Die grosse Anzahl von möglichen Verbindungen dieser Platincombinationen, sowie die entsprechenden Iridiumverbindungen, mit denen Claus sich schon früher beschäftigte, sind der Gegenstand von Untersuchungen, die augenblicklich im hiesigen Laboratorium angestellt werden.

Carlsruhe, Juli 1869.
Chem. Laboratorium des Polytechnicums.

Ueber die bei der Reduction der Metalloxyde durch Wasserstoff erforderliche Temperatur und über die Verschiedenheit derselben bei verschiedenen Modificationen des Oxyds. Von W. Müller. — Die Versuche wurden in einem Sandbade vorgenommen, in dem sich neben der Röhre, welche das Oxyd enthielt, ein bis 360° getheiltes Thermometer befand. Die Röhre selbst war rechtwinklig gebogen, auf einem Ende geschlossen. Das andere Ende tauchte in Wasser. Durch diese Oeffnung wurde die Röhre mit Wasserstoff gefüllt. Die beginnende Reduction zeigte sich in einem Aufsteigen des Wassers in dem offenen Schenkel. — Eisenoxyd, durch Glühen von Eisen an der Luft dargestellt, wurde in feuchtem Zustande von Wasserstoff angegriffen bei einer Temperatur von 282—288°, im Mittel 285°, oder nach Correctur des über dem Sandbade stehenden Quecksilberfadens bei 293°. — Ganz trocken (das Rohr wurde durch Quecksilber abgesperrt, auf dem in der Röhre einige Stücke Chlorcalcium schwammen) tritt die Reduction erst bei 305—330° ein. Die Anwesenheit von Stickstoff erhöht die Temperatur der Reduction von Eisenoxyd. — Aus oxalsaurem Eisenoxydul dargestelltes Eisenoxyd wurde bei 278° reducirt (feucht). — Das aus salpetersaurem Salz durch Ammoniak gewonnene Eisenoxyd bei 286°. — Brauneisenstein bei 277°. Bei allen diesen Versuchen wurde die Reduction bis zu metallischem Eisen nachgewiesen. — Sehr stark geglühtes, in Salzsäure kaum lösliches Eisenoxyd wurde erst bei der Siedehitze des Quecksilbers angegriffen von Wasserstoff, Eisenglanz wurde sogar erst bei Rothgluht reducirt. — Kupferoxyd, durch Fällung von Kupfervitriol durch Natron, Auswaschen des Niederschlags und Erhitzen bis zu 300° dargestellt, wurde bei 135—136° reducirt, dasselbe Oxyd nach starkem Glühen bei 135—140°. — Aus Nitrat durch Natron gefälltes und nachher bis zur Rothgluth erhitztes Kupferoxyd wurde schon bei 130—140° reducirt. Stickstoff schadet hier nichts. Dagegen wurde ein durch Glühen von Kupfer an der Luft dargestelltes Oxyd, das für sich auch bei 135—140° reducirt wurde, bei Gegenwart von Stickstoff erst bei 193° angegriffen, ja durch Glühen von Nitrat dargestelltes Oxyd wird von Wasserstoff erst bei 205° reducirt, wenn das Wasserstoffgas mit etwa dem gleichen Volumen Stickgas vermischt ist. — Kupferoxydul verhält sich ganz wie das Oxyd, es wurde auch bei allen Reductionen die Abscheidung von metallischem Kupfer erkannt. Kobaltoxyd wird bei 125° unter Bildung von Oxyduloxyd reducirt, bei 197° fängt das Kobaltoxyduloxyd an Sauerstoff abzugeben, erst über 320° wird das Oxydul reducirt. — Nickeloxyd wird bei 105°, Nickeloxydul bei 194° reducirt. Hier wird aber noch kein metallisches Nickel abgeschieden, es bildet sich bei dieser Temperatur ein Suboxyd. Die Zusammensetzung dieses niedrigsten Oxydes bestimmte Müller, indem er das Volum Wasserstoff maass, welches zu der vollständigen Reduction zu Metall nothwendig war. Danach ist das Suboxyd Ni_2O, eine Verbindung, die erst bei 270° reducirt wird. — Zinkoxyd wurde bei der höchsten, mit einer Glasröhre zu erreichenden Temperatur nicht reducirt. — Braunstein wird bei 202° zu Oxyduloxyd reducirt; Braunit erst bei Rothgluth; Manganoxyduloxyd bei der Siedetemperatur des Quecksilbers. Antimonsäure wird bei 215° reducirt, Antimonoxyd erst über dem Siedepunct des Quecksilbers. Arsensäure wird bei 145° zu arseniger Säure, letztere widerstand der Wirkung des Wasserstoffs. Metazinnsäure wurde bei 174° angegriffen, in Säuren lösliches Zinnoxyd erst bei 210°. — Bleioxyd wird bei 310—315° zu metallischem Blei, Mennige bei derselben Temperatur. Bleisuperoxyd verliert neben Wasserstoff schon bei 155—160° einen Theil seines Sauerstoffs. — Rothes Quecksilberoxyd erfordert zur Reduction eine Temperatur von 230°, gelbes nur 127°. — Silberoxyd wird schon bei 70—78° angegriffen, Goldoxyd bei 85°, Platinoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Auch einige Chlor- und Schwefelmetalle untersuchte der Verf. in der angedeuteten Weise. Goldchlorid zeigte sich unangreifbar gegen Wasserstoff bis zu 200°. Darüber erhitzt tritt plötzliche Explosion ein durch Verbindung von gasförmigem Chlor mit dem Wasserstoff. — Platinchlorid fing

bei 85° an reducirt zu werden. — Chlorsilber und Chlorblei wurden bei den zu beobachtenden Temperaturen nicht reducirt. — Schwefelgold gab bei 200° Schwefel ab, Bildung von Schwefelwasserstoff wurde nicht beobachtet.

Zur quantitativen Bestimmung der Mengen von Metalloxyden, die mit einander gemischt sind, lassen sich diese Versuche nicht benutzen. Verf. glaubte aus der bei einer bestimmten Temperatur absorbirten Menge Wasserstoff auf die Menge des vorhandenen Metalloxyds zurückschliessen zu können. Das ging nicht, weil selbst bei langer Einwirkung bei bestimmter Temperatur schwer das Ende der Reaction zu erreichen war, und weil in Gemischen die Metalloxyde sich anders verhalten, als wenn sie für sich mit Wasserstoff behandelt werden. (Pogg. Ann. 136, 51.)

Ueber basische Zink- und Kupfersalze. Von Franz Reindel. — Der Niederschlag, welcher entsteht, wenn man überschüssiges Zinkvitriol mit Ammoniak kocht, wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat, das zuerst sauer reagirte, keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen war. Der über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag hatte die Zusammensetzung $8ZnO.16HO.SO_3$, bei 110° $8ZnO.7HO.SO_3$, bei 200° $8ZnO.6HO.SO_3$, bei 250° $8ZnO.HO.SO_3$. Dieser letzte Körper aber gab an kaltes Wasser schon bedeutende Mengen von $ZnOSO_3$ ab. Dass man es hier nicht mit einem Gemisch von Zinkvitriol und Zinkoxydhydrat zu thun hat, beweist der Umstand, dass selbst durch 6 wöchentliches Auswaschen des Niederschlags mit heissem Wasser kein schwefelsäurefreies Präparat zu erhalten war. Durch diese Behandlung war das basische Salz (bei 100° getrocknet) zu $9ZnO.12HO.SO_3$ geworden. Das basisch schwefelsaure Kupfer, welches aus $CuO SO_3$ durch kohlensaures Ammoniak gefällt wird, ist $6CuO.4HO.SO_3$. — Wasserhaltige Kupferoxychloride werden dargestellt durch Kochen der betreffenden Basen oder Carbonate mit einem Gemisch von gleichen Molecülen $CuOSO_3$ und NaCl. Bei Anwendung von Kali bekommt man hier den Niederschlag $7CuO.9HOCuCl$ (bei 100° getrocknet). Bei 250° wird der Niederschlag, der vorher blaugrün war, rothbraun unter Abscheidung von Oxyd. — Durch Ammoniak fiel ein Niederschlag $6CuO.7HO.CuCl$, der sich ähnlich verhält, wie der zuletzt beschriebene. (J. pract. Chem. 106, 371.)

Ueber einige Isopropylverbindungen. Buttersäure- und Valeriansäure-Isopropyläther. Von R. D. Silva. — Die beiden Aether wurden durch Einwirkung von Isopropyljodür auf die Silbersalze der Säuren dargestellt. Die Reaction erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Man kühlt anfänglich mit kaltem Wasser ab und erhitzt schliesslich das Wasserbad noch 2—3 Stunden auf 100°. Als Nebenproduct entsteht etwas Propylen und freie Säuren. Von letzteren werden die Aether durch Waschen mit kohlensaurem Natron und Wasser gereinigt. Der *Buttersäure-Isopropyläther* ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von wenig angenehmem, an Buttersäure erinnernden Geruch. Siedepunct 128° unter 755 Mm. Druck. Brennt mit stark leuchtender Flamme. Dampfdichte gefunden = 4,73, berechnet = 4,50. Spec. Gew. bei 0° = 0,8787; bei 13° = 0,8652. Er ist optisch unwirksam, sein Brechungsindex wurde für die gelbe Natriumlinie = 1,393 gefunden. Der *Valeriansäure-Isopropyläther* ist ebenfalls ein farbloses, bewegliches Liquidum, brennt mit stärker leuchtender Flamme als der vorige Aether, riecht angenehm, obgleich auch an Valeriansäure erinnernd. Spec. Gewicht bei 0° = 0,8702; bei 17° = 0,8538. Dampfdichte gefunden = 5,004, berechnet = 4,90. Siedepunct 142° unter 756 Mm. Druck. Brechungsindex für die gelbe Natriumlinie = 1,397. Optisch unwirksam. Weisses Licht durch ein mit diesem Aether gefülltes Prisma geleitet, giebt ein sehr schönes, fast ausschliesslich aus den 4 Farben: roth, grün, blau und violett gebildetes Spectrum. (Compt. rend. 68, 1476.)

Ueber Steinkohlentheeröl von ungefähr 200° Siedepunct. Dinitrocumol, Dinitrocymol, Sumpfgaskohlenwasserstoffe. Von Rommier. — Durch Destillation eines von Naphtalin, Phenolen und Basen befreiten zwischen 170 und 225° siedenden Steinkohlentheers hat der Verf. drei verschiedene, zwischen 176 und 179°, zwischen 196 und 198° und zwischen 200 und 225° constant siedende farblose Flüssigkeiten von fast angenehmem, an Terpentinöl erinnerdem Geruch erhalten. Die erste Portion ergab eine der Formel $C_{10}H_{16,5}$, die dritte eine der Formel $C_{10}H_{20,5}$ entsprechende Zusammensetzung, die zweite wurde nicht analysirt. In der Erwartung, dass diese Flüssigkeiten Gemenge von Benzol- und Petroleumkohlenwasserstoffen seien, hat der Verf. zwei zwischenliegende Fractionen, die von 180—186° und die von 200—220° mit rauchender Salpetersäure behandelt. Es bildeten sich zwei Schichten, die obere bestand aus Sumpfgas-Kohlenwasserstoffen, die untere aus der überschüssigen Salpetersäure, in welcher krystallisirende Nitroverbindungen aufgelöst waren. Die aus der Fraction 180—186° erhaltenen Krystalle waren lange weisse Nadeln, die bei 86° schmolzen und die Zusammensetzung $C_9H_{10}(NO_2)_2$ besassen. Der Verf. nennt diese Verbindung *Dinitrocumol*[1]). Aus der bei 200—220° siedenden Fraction wurde nur eine kleine Menge von harten, gut ausgebildeten, farblosen, in Alkohol sehr wenig löslichen, über 100° schmelzenden Prismen erhalten, welche annähernd die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}(NO_2)_2$ hatten und die der Verf. *Dinitrocymol* nennt. Die Analyse der aus diesen beiden Fractionen erhaltenen Sumpfgaskohlenwasserstoffe ergab keine für die wahrscheinlichen Formeln $C_{11}H_{24}$ und $C_{13}H_{28}$ passende Zahlen. (Compt. rend. 68, 1482.)

Untersuchungen über das Inulin und dessen Acetylderivate. Von Ferrouillat und Savigny. — Aus den Versuchen der Verf. folgt, dass das Inulin von verschiedener Herkunft nicht identisch ist und dass namentlich das aus Dahlia (Georgina purpurea) und das aus der Alantwurzel (Inula Helenium) sich verschieden verhalten, wenn man sie unter denselben Verhältnissen mit Essigsäure-Anhydrid behandelt. Zur Darstellung des Inulins wurden die betreffenden Pflanzentheile eine Stunde mit Wasser ausgekocht und die filtrirte Lösung mit neutralem essigsaurem Blei gefällt, wodurch eine gummiartige Substanz entfernt wurde. Das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, hinreichend weit eingedampft, dann sich selbst überlassen und der Niederschlag von Inulin filtrirt, mit Wasser, darauf mit Alkohol ausgewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet. Das Dahlia-Inulin lenkte die Polarisationsebene 26° nach links, wie auch schon Bouchardat gefunden hat, das Alant-Inulin dagegen 32,8° nach links (Mittel aus 3 gut übereinstimmenden Versuchen). — Von beiden Inulinsorten wurde je 1 Th. mit 1 Th. Essigsäure-Anhydrid und 2 Th. Eisessig eine Viertelstunde zum Sieden erhitzt. Das Inulin wurde erst gummiartig, dann löste es sich auf. Die Lösung wurde durch Wasser nicht gefällt, aber auf Zusatz von Aether entstand ein breiartiger, halbflüssiger, hellgelber, amorpher Niederschla , der nach dem vollständigen Auswaschen mit Aether und Trocknen bei 100° eine feste, amorphe, hellgelbe, in Wasser sehr leicht und auch in Alkohol lösliche, in Aether aber unlösliche Masse bildet. Dieses Acetylderivat lieferte bei der Verseifung 29—30 Proc. Acetyl, was 1½ Acetylatomen für die Formel $C_6H_{10}O_5$ entspricht. Die Formel des Inulins muss demnach verdoppelt werden und dieses erste Acetylderivat ist $C_{12}H_{17}(C_2H_3O)_3O_{10}$. Das Rotationsvermögen der aus Dahlia-Inulin erhaltenen Verbindung ist = —20°, der aus Alant-Inulin = —32°. — Bei einem zweiten Versuch wurde 1 Th. Inulin mit 2 Th. Essigsäure-

---

1) Sie ist aber unzweifelhaft Dinitromesitylen, denn sie besitzt, wie der Verf. auch hervorhebt, den Schmelzpunct und die anderen Eigenschaften des Dinitromesitylens. Ueber Vorkommen von Mesitylen im Steinkohlentheer s. diese Zeitschr. N. F. 4, 582. F.

Anhydrid eine Viertelstunde zum Sieden erhitzt. Die erhaltene Lösung wurde weder durch Wasser, noch durch Aether gefällt. Mit etwas Wasser versetzt und bis zum vollständigen Verjagen der Essigsäure verdampft, hinterliess sie einen stark gefärbten Rückstand, der in reinem Wasser unlöslich, in Alkohol und in Essigsäure haltigem Wasser löslich war. Die alkoholische Lösung hinterliess nach dem Entfärben mit Thierkohle und Verdunsten eine amorphe, gelbliche Masse. Die Verbindung aus Alant-Inulin hatte die Zusammensetzung $C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_5O_{10}$ und das Rotationsvermögen - 25°, die aus Dahlia-Inulin dagegen war $C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}$ und ihr Rotationsvermögen war = — 14°. — Bei einem dritten Versuch wurde 1 Th. Inulin mit 3 Th. Essigsäure-Anhydrid ½ Stunde zum Sieden erhitzt. Die Lösung, wie beim zweiten Versuche behandelt, gab in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche, rechtsdrehende Producte. Die Verbindung aus Alant-Inulin entsprach der Formel $C_{12}H_{13}(C_2H_3O)_7O_{10}$, die aus Dahlia-Inulin der Formel $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$. Unter nahezu denselben Verhältnissen wurde einmal aus Alant-Inulin ein direct mit Wasser ausfällbares Product erhalten, welches 8 Acetylatome enthielt. Diese Verbindung macht es wahrscheinlich, dass dem Alant-Inulin die Formel des Rohrzuckers $C_{12}H_{22}O_{11}$ zukommt. — Als das Dahlia-Inulin mit 2—3 Th. Essigsäure-Anhydrid in verschlossenen Gefässen auf 160° erhitzt wurde, gab es Wasser ab und lieferte 2 Acetylderivate, von denen das eine, in Wasser lösliche, die Polarisationsebene 55° nach rechts, die andere, in Wasser unlösliche 35,5° nach rechts ablenkte. Diese beiden Körper gaben bei der Verseifung nur 35 Proc. Acetyl und sind danach Tetracetylverbindungen. Die unlösliche Verbindung lieferte bei der Verseifung mit Natronlauge eine harzige, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche, rechtsdrehende Masse, deren Analyse die Formel $C_{12}H_{16}O_8$, d. i. Inulin — 2H ergab. Das Alant-Inulin lieferte unter denselben Verhältnissen nur eine schwarze humusartige Masse und eine kleine Menge eines rechtsdrehenden Syrups. (Compt. rend. 68, 1571.)

Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf Morphin. Von Aug. Matthiessen. — Morphin wurde mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure 2—3 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 140—150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwich kein Gas, auch war kein Chlormethyl entstanden. Trotzdem aber war das Morphin in eine neue Base mit ganz anderen Eigenschaften übergegangen. Man kann diese rein erhalten, wenn man den Röhreninhalt in Wasser löst, überschüssiges zweifach kohlensaures Natron hinzusetzt und den Niederschlag mit Aether oder Chloroform auszieht. In diesen beiden Lösungsmitteln ist die neue Base leicht löslich, während bekanntlich Morphin darin unlöslich ist. Schüttelt man die Aether- oder Chloroform-Lösung mit einer sehr kleinen Menge concentrirter Salzsäure, so bedecken sich die Gefässwände mit Krystallen des salzsauren Salzes der neuen Base. Diese werden mit etwas kaltem Wasser, worin sie wenig löslich sind, gewaschen und aus heissem umkrystallisirt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure sind sie wasserfrei und haben die Zusammensetzung $C_{17}H_{17}NO_2 + HCl$. Aus der Lösung dieses Salzes fällt zweifach kohlensaures Natron die freie Base als eine schneeweisse, nicht krystallinische Masse, welche an der Luft sehr rasch oberflächlich grün wird und deshalb schwer in ganz reinem Zustande zu erhalten ist. Die neue Base, welche der Verf. *Apomorphin* nennt, unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung von dem Morphin nur durch den Minusgehalt von 1 Mol. H_2O. Ebenso wie die freie Base, färbt sich auch das salzsaure Salz grün, wenn es im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt wird, oder wenn es trocken erhitzt wird. Diese Färbung ist von einer Gewichtszunahme begleitet und rührt daher augenscheinlich von einer Oxydation her. Die aus der freien Base erhaltene grüne Masse ist in Wasser und Alkohol theilweise mit schön smaragdgrüner Farbe, in Aether mit prachtvoll purpurrother und in Chloroform mit schön violetter Farbe löslich. — Die physiologische Wirkung des

Apomorphins ist ganz verschieden von der des Morphins. Eine sehr kleine Dose (0,1 Grm. des salzsauren Salzes subcutan oder 1/4 Gran innerlich genommen) bewirkt in 4—10 Minuten Erbrechen und eine bedeutende Depression, aber diese Erscheinungen gehen rasch und ohne schädliche Nachwirkungen vorüber. (Lond. R. Soc. June 10, 1869. Chem. News 19, 289.)

Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf Codeïn. Von Aug. Matthiessen u. C. R. A. Wright. — Codeïn wurde mit dem 12—20-fachen Gewicht starker Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren 2—3 Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten schwamm auf dem braunen theerigen Inhalt eine farblose Oelschicht, die beim Oeffnen der Röhren augenblicklich gasförmig wurde und sehr wahrscheinlich aus Chlormethyl bestand. Der Rückstand in den Röhren wurde in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natron gefällt, der Niederschlag mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung mit Salzsäure geschüttelt. So wurde ein salzsaures Salz erhalten, welches nach der Reinigung durch Umkrystallisiren alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des aus Morphin entstehenden salzsauren Apomorphins besitzt. Die Reaction erfolgt demnach nach der Gleichung

$$\underset{\text{Codein}}{C_{17}H_{17}(CH_3)HNO_3} + HCl = CH_3Cl + H_2O + \underset{\text{Apomorphin}}{C_{17}H_{17}NO_2}.$$

(Chem. News 19, 302.)

Ueber den primären und normalen Butylalkohol. Von Ad. Lieben und A. Rossi. — Dieser Alkohol ist bis jetzt nicht bekannt. Spuren desselben scheint Schöyen aus dem Monochlor-Diäthyl erhalten zu haben. Die Verf. haben ihn durch Einwirkung von Wasserstoff auf Buttersäure-Aldehyd dargestellt. Das Aldehyd wurde nach der Methode von Piria und Limpricht durch Destillation eines Gemenges von buttersaurem und ameisensaurem Kalk bereitet. In Betreff der Eigenschaften desselben fanden die Verf. die Angaben von Michaelson (diese Zeitschr. 1864, 571 und Ann. Ch. Pharm. 133, 184) im Allgemeinen bestätigt. Es siedet bei 75°, besitzt den characteristischen, erstickenden Geruch der Aldehyde, braucht zur Lösung 27 Th. Wasser und wird durch Alkalien zersetzt. Zur Ueberführung in den Alkohol wurde das Aldehyd ganz oder fast ganz in Wasser gelöst, Natriumamalgam in kleinen Portionen eingetragen und um die Zersetzung des Aldehyds durch die Natronlauge zu verhüten, immer gleichzeitig die äquivalente Menge Schwefelsäure zugesetzt. Schliesslich wurde abdestillirt, von dem wässerigen Destillate, welches den Alkohol gelöst enthielt, eine kleine Menge eines gleichzeitig gebildeten, hoch siedenden Oeles entfernt und der Alkohol durch fractionirte Destillation und durch Zusatz von kohlensaurem Kali zu den ersten Fractionen abgeschieden. Der so erhaltene und mit kohlensaurem Kali und Natrium entwässerte Alkohol ist nahezu rein und geht bei der ersten Destillation zwischen 110 und 120° über. Die Ausbeute ist gut. Man erhält 3/4 der theoretischen Menge. Weniger gut ist die Ausbeute an Aldehyd bei der Destillation des Gemenges der Kalksalze, aber immerhin lässt sich der Alkohol leicht auf diese Weise darstellen. Der so erhaltene Alkohol ist verschieden von den drei bis jetzt bekannten Modificationen des Butylalkohols. Er riecht ähnlich, wie der Gährungs-Butylalkohol, ist leichter als Wasser und verlangt einen beträchtlichen Ueberschuss davon zu seiner Lösung. Er siedet bei 115°, löst Natrium unter Wasserstoffentwicklung und giebt damit ein bei höherer Temperatur sehr beständiges, krystallisirendes Alkoholat. Mit Jod und Phosphor liefert er ein bei 127° siedendes Jodür C_4H_9J, bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure geht er in Buttersäure über. Die Verf. wollen die Derivate dieses Alkohols eingehender studiren und erwähnen zum Schluss noch, dass die 3 bekannten normalen Alkohole Aethylalkohol (Siedep. 78,5°), Propylalkohol (Siedep. 97°) und Butylalkohol (115°), die

bekannte Siedepunctsdifferenz zeigen und dass, wenn der Methylalkohol (Siedep. 66°) eine geringere Differenz zeigt, dieses wahrscheinlich daher rührt, dass er etwas anders constituirt ist, indem er die Gruppe HO in Verbindung mit CH_3 enthält, während in den übrigen normalen Alkoholen das HO mit CH_2-C verbunden ist. (Compt. rend. 68, 1561.)

Ueber das Toluylen-Diamin. Von G. Koch. — Das zu den folgenden Versuchen benutzte Toluylendiamin wurde aus den Nebenproducten bei der Darstellung des käuflichen Anilins in der Fabrik von Coupier abgeschieden und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es bildete schöne, grosse, gestreifte prismatische Nadeln.

1. *Acetyl-Derivate.* Bringt man 1 Mol. der Base mit 2 Mol. Essigsäure-Anhydrid zusammen, so löst sich erstere unter Temperaturerhöhung auf und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse. Durch Umkrystallisiren aus Wasser lässt sich die neue Verbindung leicht reinigen. Sie löst sich in siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in büschelig vereinigten weissen, perlmutterglänzenden feinen Nadeln. Die Analyse ergab die Formel $C_7H_6(C_2H_3O)_2H_2N_2$. Wenn man auch einen beliebig grossen Ueberschuss von Anhydrid anwendet und damit auf 200° erhitzt, bildet sich doch keine an Acetyl reichere Verbindung. Erhitzt man das Diacetyl-Toluylendiamin mit einer zur Bindung eines Acetylatoms genau ausreichenden Quantität von Normalnatronlösung, so entsteht eine leichter lösliche Verbindung, die Monoacetyl-Toluylendiamin zu sein scheint. Die Diacetylverbindung wird in warmer Lösung von Brom leicht angegriffen und es scheiden sich sofort feine, selbst in der Hitze schwer lösliche Krystallnadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol leicht gereinigt werden kann. Die Analyse ergab die Formel $C_7H_7Br(C_2H_3O)_2N_2$. Wird diese Bromverbindung mit überschüssiger Kalilauge einige Stunden auf 120° erhitzt, so verwandelt sie sich in ein unter 100° schmelzendes Product, welches beim Erkalten krystallisirt, in heissem Wasser ziemlich löslich ist und daraus in naphtalinähnlichen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Dieser Körper ist das Monobrommonoacetyl-Toluylendiamin $C_7H_8Br(C_2H_3O)N_2$. Setzt man die Behandlung mit Kalilauge länger fort, so erhält man ein der beschriebenen Verbindung sehr ähnliches und schwierig davon trennbares Product, dessen Analyse nahezu die Zusammensetzung des Monobrom-Toluylendiamins $C_7H_9BrN_2$ ergab.

Um zu untersuchen ob das Toluidin und das Pseudotoluidin von Rosenstiehl, wenn man sie in Acetylderivate verwandelt und das Acetyl mit Kalilauge wieder entfernt, unverändert wieder erhalten werden, hat der Verf. zunächst das käufliche flüssige Toluidin in Acetotoluid verwandelt und dieses mit überschüssigem Kali auf 130° erhitzt. Es entstand eine Base, die fast ganz krystallisirte. Als er aber das reine von Rosenstiehl selbst dargestellte Pseudotoluidin in derselben Weise behandelte, erhielt er eine flüssige, mit dem Pseudotoluidin identische Base. (Compt. rend. 68, 1568.)

Ueber die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs durch Hitze. Von W. Stein. — Man nimmt allgemein an, der Schwefelkohlenstoff vertrage eine hohe Temperatur ohne Zersetzung, weil er bei hoher Temperatur sich bildet. Das ist nicht der Fall. Leitet man Dämpfe von Schwefelkohlenstoff durch ein Glasrohr, das mit Porcellanstücken gefüllt ist und erhitzt dann diese Röhre bis zur Hellrothgluht, so wird Kohlenstoff auf dem Porcellan abgeschieden, Schwefel geht mit dem Schwefelkohlenstoff über. Füllt man die Röhre mit Kohlenstücken an, so wird selbst bei Rothgluht kein Schwefelkohlenstoff zersetzt, offenbar, weil er sich bei dieser Behandlung fortwährend neu bildet. Der ganze innere Raum der glühenden Röhre muss nämlich mit Kohle gefüllt sein, sonst wird auch hier wenigstens eine theilweise Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs beobachtet.

(J. pract. Chem. 106, 316.)

Ueber eine neue Reihe krystallisirter Platin-Verbindungen.

Von R. Schneider.

(Pogg. Ann. 136, 105.)

Versetzt man eine Platinchloridlösung, welche im Cubikcentimeter 0,01 Grm. Pt enthält, mit einer mässig concentrirten Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure, so wird die Flüssigkeit bei Luftabschluss allmälig dunkelbraun, auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein brauner Niederschlag. Soll alles Platin nachher durch Ammoniak gefällt werden, so braucht man auf 1 Mol. Platinchlorid wenigstens 3 Mol. Zinnchlorür. Verf. glaubt, dass die Reaction hier verlaufe nach der Gleichung: $2PtO_2 + 6SnO = Pt_2O + 3Sn_2O_3$. Danach müsste hier eine Platinoxydationsstufe entstehen, die nur halb so viel Sauerstoff enthielte, als das Platinoxydul. Diese Ansicht wird dadurch unterstützt, dass es auch mit einer durch schweflige Säure entfärbten Lösung von Platinchlorid gelingt diese Verbindung hervorzubringen. Die Verbindung entspricht der Formel $Pt_2Sn_6O_{10}$ und Schneider bezeichnet sie als zinnsaures Platinoxydul-Zinnoxydul. — Durch Behandlung des braunen Körpers mit verdünnter Natronlauge gelang es dem Verf. nicht, die Oxydationsstufe des Platins, die er in derselben annimmt, zu isoliren, er bekam vielmehr einen schwarzen Körper von der Formel $Na_2Pt_2Sn_2O_6$, den er als zinnsaures Platinoxydul-Natron bezeichnet. Näheres über diese Verbindungen verspricht der Verf. später zu bringen.

Schmilzt man 4 Th. von dem zinnsauren Platinoxydul-Zinnoxydul mit 6 Th. reinem Kaliumcarbonat und 8—10 Th. Schwefel zusammen, lässt, nachdem die Masse ruhig fliesst, erkalten und zieht mit Wasser aus, so bleibt ein Rückstand, der aus kleinen cochenillrothen Krystallen besteht. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man statt Kaliumcarbonat und Schwefel 3—4 Th. Schwefelleber anwendet oder wenn man 6 Th. Platinschwamm mit 3 Th. Mussivgold, 12 Th. Kaliumcarbonat und 12 Th. Schwefel zusammenschmilzt. — Die erhaltenen Krystalle zeigen sich unter dem Mikroskop als sechsseitige Tafeln mit Metallglanz, die mit granatrother Farbe durchsichtig sind. In Wasser sind sie unlöslich, Salzsäure entzieht ihnen Kali ohne jede Gasentwicklung. Im Wasserstoffstrom mit einer Bunsen'schen Lampe erhitzt, verlieren sie $^2/_3$ ihres Schwefelgehalts, Wasser wird nicht gebildet. Aus dem dabei bleibenden Rückstand kann man mit Wasser nur Spuren ausziehen. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch und lässt durch HCl ein Gemisch von Schwefelzinn und Schwefelplatin fallen. Salzsäure entzieht dem Rückstande alles Alkali, es hinterbleibt dann ein schwarzes Pulver von Schwefelzinn und Schwefelplatin. In einem Strome von gasförmiger Salzsäure erwärmt liefert die Verbindung Wasser und kein Schwefelwasserstoffgas. Der graue, dabei bleibende Rückstand giebt an Wasser Chlorkalium ab, der dann bleibende unlösliche Rest besteht wieder aus Schwefelzinn und Schwefel-

platin. — Bei Luftabschluss verträgt das rothe Salz Glühhitze ohne Zersetzung, bei Luftzutritt aber wird es unter Entwicklung von schwefliger Säure oxydirt. — Die Analyse, in Bezug auf deren Einzelheiten wir auf das Original verweisen müssen, führte zu den Atomverhältnissen: Sn : O : 2K : 3Pt : 6S. Verf. glaubt das oben beschriebene Verhalten der Verbindung und diese Zusammensetzung am besten in Einklang zu bringen, wenn er annimmt, dass in den rothen Krystallen Oxysulfosalze des vierwerthigen Zinns und Platins vorhanden sind ($K_2O.SnS_2$ und $K_2O.PtS_2$) und dass zugleich ein Theil des Platins in der Form von Platinsulfür (PtS) mit dem Platinsulfid und Zinnsulfid zusammenhängt. Er stellt deshalb folgende Formel auf:

$$\begin{array}{ccccccccc} \overset{''}{Pt} & - & \overset{IV}{Sn} & - & K_2 & - & \overset{IV}{Pt} & - & \overset{''}{Pt} \\ | & & \| & & & & \| & & | \\ S & - & S_2 & - & O & - & S_2 & - & S \end{array}$$

Unter Zugrundelegung dieser Formel ist Schneider im Stande alle oben angegebenen Reactionen des Kaliumplatin-Oxysulfoplatinostannats zu erklären.

Durch Zusammenschmelzen von zinnsaurem Zinnoxydul-Platinoxydul mit Schwefel und Natriumcarbonat ist es nicht möglich die entsprechende Natriumverbindung zu erhalten, man bekommt hier graue glänzende Nadeln, die nur Platin, Zinn und Schwefel enthalten. — Wenn man dagegen das oben beschriebene zinnsaure Platinoxydul-Natron mit Pottasche und Schwefel zusammenschmilzt und mit Wasser auszieht, so bekommt man einen rothen krystallinischen Rückstand, der das Natriumplatin-Oxysulfoplatinostannat bildet, die Analyse führte zu ganz der Formel wie die obige, nur ist für K_2, Na_2 in der Verbindung. Verf. ist noch mit der ferneren Untersuchung dieses Körpers beschäftigt.

Zur Kenntniss der Isomerie in der Benzoësäurereihe.

Von H. Hübner.

In dieser Zeitschrift (N. F. 5, 456) hat Herr V. von Richter eine Abhandlung „zur Bestimmung der chemischen Oerter in der Benzolgruppe" veröffentlicht, in welcher er vielen der von Ohly, Petermann und mir ausgeführten Versuchen (Ann. Ch. Pharm. 143, 230; 147, 257; 149, 129) widerspricht und mich daher veranlasst, jetzt schon nachfolgende Beobachtungen vorläufig mitzutheilen.

Im Verlauf seiner Mittheilung beschreibt von Richter die Bildung von Salicylsäure aus roher Brombenzoësäure durch Schmelzen derselben mit Kali und schliesst hieraus auf das Vorhandensein von Metabrombenzoësäure in der rohen Brombenzoësäure. Die so erkannte Metabrombenzoësäure trennt er, wenn ich ihn recht verstehe, mittelst eines wunderbar einfachen Verfahrens, durch einmaliges Erwärmen

des Säurengemisches mit Wasser, augenblicklich ganz rein von der Brombenzoësäure ab. Diese Bromsalylsäure „schmolz nach dem Trocknen bei 90° und sublimirt bei 89°" (Chlorsalylsäure schmilzt bei 137°). Salze wurden nicht untersucht. Nachdem die Reinigung gelungen, erfährt man, dass in den wässerigen Auszügen von der Brombenzoësäure Benzoësäure, sogar höher gebromte Brombenzoësäuren vorkommen können. — Ich will hier zunächst erwähnen, welche Gründe früher Petermann und mich veranlassten, in den löslichsten Theilen der rohen Brombenzoësäure nur ein Gemisch von Benzoësäure und Brombenzoësäure anzunehmen. Erstens liessen die aus dieser wässerigen Lösung durch fractionirte Krystallisation und Destillation der Säure abgeschiedenen Mengen keinen bei irgend einem Wärmegrad stetigen Schmelzpunct erkennen, ferner erhält man oft bei der Darstellung von Brombenzoësäure sogleich eine bei 154°[1]) schmelzende Säure. Trotzdem ist von uns nicht unbedingt gesagt worden, dass nicht in der rohen Brombenzoësäure bei sehr sorgfältiger Untersuchung vielleicht doch eine zweite Brombenzoësäure zu finden sei, ja wir können genau genommen bis jetzt nicht bestimmt behaupten, ob nicht die bei 154° schmelzende Säure ein kaum trennbares Gemisch von Säuren ist. Die Versuche von v. Richter werden aber für jeden aufmerksamen Leser *nicht* das Vorhandensein einer bei 90° schmelzenden Metabrombenzoësäure in der rohen Brombenzoësäure beweisen.

Auf diese Versuche gestützt glaubt v. Richter behaupten zu können, die von Ohly und mir untersuchten Bromnitrobenzoësäuren leiteten sich von zwei Brombenzoësäuren ab, von denen die eine offenbar unsere bei 154° schmelzende Brombenzoësäure verunreinigt haben müsste.

v. Richter hält aber die bei 153—154° schmelzende Säure für *kein* Säurengemisch, denn er selbst stellt die *Orthobrombenzoësäure* mit diesem Schmelzpunct aus reiner Orthonitrobenzoësäure dar. Wir haben aber stets nur bei 153° schmelzende Säure verwendet, deren Schmelzpunct doch sicher von einer nicht unbeträchtlichen Verunreinigung mit einer bei 90° schmelzenden Säure verändert worden wäre.

Um in diesem wichtigen Punct ganz sicher zu sein, hat Herr Friedburg auf meine Veranlassung wiederholt aus Wasser in langen, farblosen, breiten Nadeln krystallisirte, unwandelbar bei 155° schmelzende Brombenzoësäure zunächst langsam aus Alkohol krystallisiren lassen, aus dem sie sich in Gruppen breiter Nadeln vom Schmelzpunct 155° abscheidet. Darauf wurden die getrockneten Säuremengen nitrirt und mit grosser Leichtigkeit die zwei früher beschriebenen Bromnitrobenzoësäuren getrennt. Die bei 140° schmelzende Säure konnte durch ihr schönes Natriumsalz leicht rein erhalten werden, die andere Säure durch ihre grosse Schwerlöslichkeit in Wasser. Von der letzten Säure wurde auch ein in langen Nadeln krystallisirendes Kalksalz darge-

1) Der Schmelzpunct der Säure schwankt je nach dem Thermometer und den Versuchsbedingungen um ungefähr 2°.

stellt. Ferner ist Herr Friedburg damit beschäftigt, Metabrombenzoësäure aus Metaamidobenzoësäure darzustellen.

v. Richter irrt also, wenn er meint, die beiden Bromnitrobenzoësäuren leiteten sich nicht gemeinsam von der wahrscheinlich reinen, einheitlichen Brombenzoësäure ab, deren Schmelzpunct auch andere Forscher (diese Zeitschr. N. F. 5, 323) trotz verschiedener Darstellungsweisen derselben bei 153—154° fanden.

v. Richter muss ferner annehmen, aus der Metabrombenzoësäure entstehe durch Nitrirung u. s. w. Metaoxybenzoësäure, denn wir haben (Ann. Ch. Pharm. 149, 129) nachgewiesen, dass die *beiden* Bromnitrobenzoësäuren Metaamidobenzoësäure geben, es ist aber nicht einzusehen, wie die Metabromsäure, in der ja die Stelle für die Hydroxylgruppe der Metaoxybenzoësäure durch Brom ersetzt ist, durch Nitrirung und Vertauschung des Broms durch Wasserstoff u. s. w. Metaoxybenzoësäure geben soll, wenn man nicht unsere Ansichten über diese Isomerien gänzlich verwirft, was v. Richter nicht zu thun scheint.

Obgleich v. Richter endlich aus seiner bei 90° schmelzenden Bromsalylsäure mit Kalihydrat keine Salicylsäure, sondern *Benzoësäure* erhielt, scheint er doch nur dieser die Entstehung der Salicylsäure im vorliegenden Falle zuzuschreiben, diese Meinung ist aber nicht berechtigt.

Ich habe die Umsetzung der Brom- oder Chlorbenzoësäuren mit schmelzendem Kali nie für geeignet gehalten um Isomerieverhältnisse der Säuren zu erforschen, da die Umsetzung bei zu hohen Wärmegraden erst vor sich geht, daher viele Nebenzersetzungen und Umlagerungen eintreten können. Wie leicht derartige Umsetzungen isomerer Verbindungen eintreten können, beweist schlagend der in neuester Zeit (Deut. chem. G. Berlin 1869, 351) von Kekulé angeführte Versuch der Umwandlung der einen Phenolsulfosäure in die andere beim Kochen ihrer wässerigen Lösung.

Herr Friedburg hat nun bei 155° schmelzende Brombenzoësäure mit sehr wässerigem Kalihydrat zusammengeschmolzen. Schon durch diesen mit kleinen Mengen ausgeführten vorläufigen Versuch liess sich die Bildung von Salicylsäure leicht nachweisen. Wird die Schmelze in viel Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und die Lösung destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen *Salicylsäure* über, die sich nach dem Einengen ihres Natriumsalzes, durch Säuren in langen, farblosen Nadeln aus demselben abscheiden liess, die bei 156° (uncorr.) schmolzen und deren wässerige Lösung mit Eisenchlorid die schön rothblaue Färbung gab. Im Destillationsrückstand findet sich eine sehr schwer lösliche, sehr klein krystallisirende Säure, welche bei 250° zu schmelzen schien, demnach Paraoxybenzosäure sein könnte. Wir können hierüber noch keine bestimmte Angabe machen.

Ich schliesse hier einige Versuche an, die ich gemeinsam mit Dr. Angerstein als Ergänzung zu den früheren Untersuchungen über Brombenzoësäure ausgeführt habe.

Zunächst wurde die von Peligot (Ann. Ch. Pharm. 27, 246) beschriebene Brombenzoësäure untersucht.

Benzoësaures Silber, erhalten durch Ausfällen von benzoësaurem Baryum mit salpetersaurem Silber, wurde gut ausgewaschen und getrocknet in einem geschlossenen Gefäss der Einwirkung von Bromdampf im Sonnenlicht ausgesetzt. Wird über dem oft geschüttelten Silbersalz der Bromdampf sichtbar, so ist die Einwirkung beendet, die wahrscheinlich nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_6H_5COOAg + Br_2 = C_6H_4BrCOOAg + HBr = C_6H_4BrCOOH + AgBr.$$

Aus dem hellgelben Gemisch der gebromten Säure und Bromsilber wurde die Säure mit Aether ausgezogen und derselbe im Wasserbade verjagt und darauf die gebromte Säure längere Zeit mit Wasser gekocht, um etwa beigemengte Benzoësäure zu entfernen. Die im Kolben zurückbleibende Säure wurde durch Kochen mit in Wasser aufgeschlämmtem kohlensaurem Baryum in das Baryumsalz übergeführt und dieses wiederholt umkrystallisirt und die Säure daraus abgeschieden. Diese Säure zeigte genau denselben Schmelzpunct, wie die aus Brom und Benzoësäure erhaltene Brombenzoësäure (153°). Die Säure nahm erst nach wiederholtem Umkrystallisiren das Ansehen der bekannten Brombenzoësäure an. Ihr Baryumsalz $(C_7H_4BrO_2)Ba + 4H_2O$ bildet kleine, farblose, platte Nadeln. Das Baryumsalz der bekannten Brombenzoësäure wurde ebenfalls untersucht, da damals Reinecke (diese Zeitschr. N. F. 5, 109) seine Untersuchung noch nicht veröffentlicht hatte, es bildet ebenfalls platte Nadeln $(C_7H_4BrO_2)Ba + 4H_2O$. Endlich wurde die Peligot'sche Brombenzoësäure durch Auflösen in starker Salpetersäure in die Nitrosäure übergeführt und diese durch Sättigung mit kohlensaurem Natrium in das Natriumsalz verwandelt. Das Salz zeigte genau dieselben Eigenschaften wie das bekannte β bromnitrobenzoësaure Natrium. Die aus diesem Salz abgeschiedene Säure schmolz bei 140°.

Nach dieser Untersuchung dürfte die von Peligot zuerst dargestellte Brombenzoësäure dieselbe sein, welche man aus Brom und Benzoësäure erhalten kann.

In neuester Zeit findet man oft Fälle aufgeführt, die uns Beispiele dafür liefern, dass Verbindungen bei verhältnissmässig sehr milder Behandlung mit gewissen Reagentien in isomere Verbindungen übergehen. Aus diesem Grunde hielten wir es für nöthig zu prüfen, ob bei der Umwandlung der β Bromnitrobenzoësäure in Metaamidobenzoësäure noch andere Amidobenzoësäuren entstehen. Zu diesem Zweck wurden 3,445 Grm. von ganz reinem, schön krystallisirten bromnitrobenzoësauren Natrium, dessen Säure genau bei 140—141° schmolz, mit Zinn und Salzsäure und etwas Alkohol so lange gekocht, bis sich beim Verdünnen keine Bromamidobenzoësäure mehr abschied. Hierauf wurde das Zinn vollständig mit kohlensaurem Natrium ausgefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und im Filtrat das Kupfersalz gebildet.

Dieses Salz wog ungefähr 1,8 Grm. Diese Zahl kommt der bei vollständiger Umwandlung des angewandten bromnitrobenzoësauren Natriums berechneten von 2,1 Grm. sehr nahe. Es kam nun darauf an, nachzuweisen ob diese Säure einzig und allein Metaamidobenzoësäure sei. Deshalb wurde das Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die wässerige Lösung der Amidosäure vollständig über Schwefelsäure eingetrocknet. Es entstanden zunächst Krystallblätter, wie sie die Anthranilsäure häufig bildet. Diese zeigten, nicht durch Papier verflüchtigt und obgleich sie bräunlich waren, den Schmelzpunct 138 bis 140°, sublimirt bildeten die Schuppen glänzende Nadeln, die bei 141—143° schmolzen. Die Schuppen gingen unkrystallisirt in lange, derbe Nadeln über. Aus der Mutterlauge, aus der sich zuerst die Blätter abgeschieden hatten, bildeten sich beim gänzlichen Eintrocknen lange hellbraune Nadeln. Diese schmolzen, sowohl für sich, wie durch Papier verflüchtigt, wodurch sie farblos wurden, bei 141—143°. Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dass bei der Umwandlung der β Bromnitrobenzoësäure in Amidobenzoësäure nur eine, die Metaamidobenzoësäure, entsteht.

Endlich wollen wir einige Versuche zur Bildung von *Bibrombenzoësäure* und Abkömmlinge erwähnen. 5 Grm. Benzoësäure wurden mit 13,1 Grm. Brom in zugeschmolzenen Glasröhren, welche ausserdem mit Wasser gefüllt waren, bis zum Verschwinden des Broms auf 200 bis 230° erhitzt. Die in bekannter Art so gewonnene Säure wurde in das Barynmsalz übergeführt und dieses sehr häufig umkrystallisirt, aus den mittleren Krystallisationen wurde ein Salz erhalten, dessen Bromgehalt dem brombenzoësauren Baryum entsprach. Dieses Salz $(C_6H_3Br_2COO)_2Ba + 2H_2O$ bildet feine, kurze, durchsichtige Nadeln. Die Säure aus diesem Salz schmilzt bei 223—227° und bildet kurze Nadeln, sie ist in kaltem Wasser wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig.

Das Natriumsalz der Dibrombenzoësäure krystallisirt schlecht, das Kupfersalz ist hellgrün, das Silbersalz weiss, das Calciumsalz bildet glänzende Blättchen. *Dibromnitrobenzoësäure.* Da die reine Dibrombenzoësäure so schwer darzustellen ist, so suchten wir nach einem Verfahren, um die nitrirten Brombenzoësäuren zu trennen. Es scheint, dass die *Natriumsalze* derselben zur Trennung geeignet sind. Wird ziemlich reine Bibrombenzoësäure in erwärmter Salpetersäure gelöst, die Salpetersäure verdampft und die feste Säure in kohlensaurem Natrium gelöst, so kann man durch Umkrystallisiren ein Salz $C_6H_2Br_2NO_2COONa + 3H_2O$ in ziemlich schwer löslichen, fast farblosen Blättchen oder aus verdünnten Lösungen in Nadeln abscheiden. Aus diesem Salz kann die Dibromnitrobenzoësäure in ziemlich schwer löslichen, weissen Nadeln erhalten werden, die bei 162° schmelzen und nicht unzersetzt flüchtig sind. Das Baryumsalz $(C_6H_2Br_2NO_2.COO)_2Ba + 2H_2O$ krystallisirt in feinen Nadeln. Das Silbersalz bildet mikroskopische weisse Nadeln. Das Kupfersalz ist hellgrün. Das Bleisalz bildet einen weissen Niederschlag, das Strontiumsalz krystal-

lisirt in langen, dünnen Nadeln. Die schwer lösliche *Dibromamidobenzoësäure* $C_6H_2Br_2NH_2COOH$ verbindet sich nicht mit Salzsäure und scheidet sich aus kochendem Wasser in mikroskopischen Nadeln ab, aus Alkohol in grösseren Nadeln. Sie schmilzt bei 196° und ist nicht unzersetzt flüchtig. Da wir die hier beschriebenen Verbindungen und Abkömmlinge der Dibrombenzoësäure nur in sehr geringen Mengen erhalten konnten, so werden wir dieselben noch einer gründlichen Prüfung unterziehen.

Göttingen, im Juli 1869.

Zur Kenntniss des Arbutins.

Von Hugo Schiff.

Wie das Salicin sich in Glycose und Saligenin zersetzt, so spaltet sich das Arbutin in Glycose und Hydrochinon (Strecker). Betrachtet man das Salicin nach der in dieser Zeitschrift (N. F. 4, 638) entwickelten Formel, so lassen sich die Beziehungen zwischen Salicin und Arbutin in den folgenden Formeln andeuten:

$$C^6H^7\begin{cases}O\\(OH)^4\end{cases} \qquad\qquad C^6H^7\begin{cases}O\\(OH)^4\end{cases}$$
$$O \qquad\qquad\qquad\qquad O$$
$$C^6H^4\{CH^2.OH \qquad\qquad C^6H^4\{OH$$

Salicin	Arbutin
Glycosalicylalkohol	Glycohydrochinon

Der Wasserstoff in den Oxhydrylen des Glycoseantheils des Arbutins lässt sich in der That ebenso durch Säureradicale ersetzen, wie ich dies früher (diese Zeitschr. N. F. 5, 1 u. 52) für das Salicin dargethan. Ausserdem zeigt sich bei dem Arbutin auch der Wasserstoff des Hydrochinons leicht ersetzbar, während bei dem Salicin der Wasserstoff des Saligenins der Substitution nicht zugänglich ist.

Die *Benzoylarbutine* erhält man mittelst Benzoylchlorid, die *Acetylarbutine* mittelst Acetylchlorid oder Acetanhydrid, welche bereits bei 60—80° einwirken. Die aus den entstehenden Lösungen nach dem Erkalten mittelst Aether abgeschiedenen Endproducte der Reaction enthalten fünf Säureradicale und haben die Zusammensetzung:

$$C^6H^7\begin{cases}O\\(O.C^2H^3O)^4\end{cases} \qquad\qquad C^6H^7\begin{cases}O\\(O.C^7H^5O)^4\end{cases}$$
$$O \qquad\qquad\qquad\qquad O$$
$$C^6H^4\{O.C^2H^3O \qquad\qquad C^6H^4\{O.C^7H^5O$$

Pentacetylarbutin	Pentabenzoylarbutin

Es sind farblose Körper, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, mehr in heissem Alkohol, woraus sie beim Erkalten in kleinen glänzenden Nadeln krystallisiren. Die Säureradicale können durch Kochen mit schwachen Basen leicht wieder herausgenommen werden. — Neben

dem obigen Benzoylderivat erhielt ich noch ein anderes von der Zusammensetzung des *Dibenzoylarbutins*, in welchem dann noch weiterer Wasserstoff durch *Acetyl* ersetzt werden konnte.

Dinitroarbutin löst sich leicht in Acetanhydrid und verwandelt sich in

Pentacetyl-Dinitrarbutin $\begin{array}{l} C^6H^7\left\{\begin{array}{l}O\\(O.C^2H^3O)^4\\O\end{array}\right. \\ C^6H^2(NO^2)^2\{O.C^2H^3O\end{array}$, welches man

mittelst Wasser aus der Essigsäurelösung abscheidet und aus heissem Alkohol in kleinen farblosen Nadeln erhält, welche in Wasser nicht, in Aether nur wenig löslich sind. Die alkoholische Lösung mit Schwefelsäure erwärmt, liefert Glycose, Essigäther und Dinitrohydrochinon, an der prachtvoll violetten Färbung mit kaustischen Alkalien leicht erkennbar. Dinitroarbutin giebt mit basischem Bleiacetat eine krystallinische orangefarbene *Bleiverbindung*, welche den Oxhydrylwasserstoff durch Blei ersetzt enthält. Arbutin giebt selbst mit ammoniakalischem Bleiacetat keine Fällung.

Frisch gefälltes Silberoxyd wird durch eine wässerige Arbutinlösung schon in der Kälte reducirt. Trägt man frisch bereitetes Silbercarbonat in auf $50-60^0$ erwärmte Arbutinlösung, so lange sich noch Kohlensäure entwickelt und erwärmt dann noch kurze Zeit mit einem kleinen Ueberschuss an Carbonat, so erhält man eine gelbe Lösung, welche kein Arbutin mehr enthält. Nachdem man etwas gelöstes Silberoxyd durch wenige Tropfen Salzsäure abgeschieden, liefert das Filtrat eine in Wasser sehr lösliche, nur schwierig und allmälig krystallisirende Verbindung. Alkohol scheidet sie aus der wässerigen Lösung in krystallinischen Flocken ab. Diese Verbindung ist durch Aneinanderlagerung zweier Arbutinmolecüle gebildet; sie ist:

Diarbutin oder *Glycochinhydron* $\left.\begin{array}{l} C^6H^7O\left\{(OH)^4\right. \\ C^6H^4\left\{\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right. \\ C^6H^4\left\{\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right. \\ C^6H^7O\left\{(OH)^4\right. \end{array}\right\} = C^{24}H^{30}O^{14}$. Man kann sie

als Glycosid des Chinhydrons (des grünen Hydrochinons) betrachten: sie verhält sich zum Arbutin, wie das Helicoidin zum Salicin (vergl. diese Zeitschr. N. F. 4, 638). Das Glycochinhydron besitzt keinen bittern Geschmack mehr, es liefert mit Acetanhydrid Acetylderivate, mit Salpetersäure ein orangefarbenes Nitroproduct. Letzteres in alkoholischer Lösung durch Schwefelsäure zersetzt, giebt keine Substanz, welche sich mit Kali violett färbt. — Durch Zink und verdünnte Schwefelsäure kann wiederum Wasserstoffaddition bewirkt werden, erkennbar an der Bildung von Dinitrohydrochinon.

Arbutinlösung giebt mit verdünntem Eisenchlorid eine intensiv blaue, allmälig verschwindende Färbung. Sämmtliche vorstehend beschriebene Derivate des Arbutins geben diese Reaction nicht mehr.

Meine weiteren Untersuchungen über die Constitution der Glycoside habe ich vorerst auf *Amygdalin, Phloridzin* und *Aesculin* beschränkt. Was zunächst nur die Anzahl der einzuführenden Säureradicale betrifft, so lieferte mir das Aesculin noch keine gut übereinstimmende Resultate. Im Amygdalin sind *sieben*, im Phloridzin mindestens *fünf* Hydroxylwasserstoffe, welche ich durch Acetyl ersetzen konnte. Auf Grund dieser und anderer Reactionen gebe ich vorläufig die Constitutionsformeln:

$$\begin{array}{l} C^6H^7\left\{\begin{array}{l}O\\(OH)^4\\O\end{array}\right. \\ C^6H^7\left\{\begin{array}{l}(OH)^3\\O\\O\end{array}\right. \\ C^7H^6\{CN \\ \text{Amygdalin}\end{array} \qquad \begin{array}{l} C^6H^7\left\{\begin{array}{l}O\\(OH)^4\\O\end{array}\right. \\ C^6H^3\left\{\begin{array}{l}OH\\O\end{array}\right. \\ C^8H^8\{CO.OH \\ \text{Phloridzin}\end{array}$$

Formeln, welche demnächst eingehender begründet werden sollen.

Florenz, im Juli 1869.

Ueber isomere Nitrotoluole und Toluidine.

Von F. Beilstein und A. Kuhlberg.

In dieser Zeitschrift (N. F. 5, 281) haben wir mitgetheilt, dass aus dem Dinitrotoluol, beim Erhitzen der einen Nitrogruppe durch Wasserstoff, ein *Nitrotoluol* entsteht, das vom normalen, *festen* Nitrotoluol durchaus verschieden ist. Wir haben inzwischen gefunden, dass dieses *flüssige β Nitrotoluol* im gewöhnlichen Nitrotoluol enthalten ist, und dass ein Gemenge dieses *β* Nitrotoluols mit festem Nitrotoluol das ist, was bisher „Nitrotoluol" genannt wurde.

Die Arbeiten von Rosenstiehl haben es ausser Zweifel gesetzt, dass das käufliche, *flüssige* Toluidin ein Gemenge von zwei isomeren Basen ist. Rosenstiehl erhielt aus Nitrotoluol von den verschiedensten Darstellungen *stets zweierlei Toluidine*, was natürlich zur Vermuthung führte, dass das Nitrotoluol selbst aus zwei Modificationen bestehe. Merkwürdigerweise hat Rosenstiehl sich nicht die Mühe genommen, diese Vermuthung durch den Versuch zu prüfen, denn nichts ist einfacher als das rohe Nitrotoluol in seine Componenten zu spalten.

Bereitet man „Nitrotoluol" durch Eintragen von Salpetersäure (Spec. Gew. = 1,475) in kalt gehaltenes Toluol und unterwirft das erhaltene Product einer fractionirten Destillation zwischen je 2°, so erhält man nach etwa 15—20maliger Destillation zwei Antheile, von denen der eine zwischen 222—223°, der andere bei 235—236° über-

geht. Die dazwischen liegenden Antheile sind ganz unbedeutend. Was über 230° übergeht, erstarrt meist sehr bald durch Ausscheidung von festem Nitrotoluol, der niedriger siedende Antheil konnte indessen nicht zum Erstarren gebracht werden. Das rohe Nitrotoluol geht bei der ersten Destillation meist bei 225—226° über und dieses ist der Siedepunct, den man meist angegeben findet.

Was wir eben mitgetheilt, ist bereits sehr sorgfältig von Kekulé beschrieben worden (diese Zeitschr. N. F. 3, 226), nur war Kekulé im irrigen Glauben befangen, dieses constant bei 223° siedende Nitrotoluol sei ein Gemenge von festem Nitrotoluol und Nitrobenzol. Seine Angabe: „Setzt man die Destillationen länger fort, so verschwindet der scheinbar constante Siedepunct", können wir durchaus nicht bestätigen. Je länger wir die Destillationen fortsetzten, um so schärfer trat die Beständigkeit der Siedepuncte hervor, so dass schliesslich die beträchtlichen Antheile der constant siedenden Producte vom ersten bis zum letzten Tropfen innerhalb eines Grades übergingen. Dass unser *flüssiges* Nitrotoluol weder festes Nitrotoluol, noch Nitrobenzol enthielt, werden wir weiter unten zeigen.

Wir wollen im Folgenden als *„flüssiges Nitrotoluol"* die durch Nitriren von Toluol gewonnene, bei 223° constant siedende Modification des Nitrotoluols bezeichnen, zum Unterschiede vom *normalen, festen Nitrotoluol.* Wir haben das aus Dinitrotoluol erhaltene *β* Nitrotoluol genannt.

Flüssiges Nitrotoluol siedet bei 222—223°, spec. Gew. = 1,162 bei 23°. *β* Nitrotoluol siedet bei 222—223°, spec. Gew. = 1,163 bei 23°.

I. *Sulfosäuren.* — a. *Baryumsalz des flüssigen Nitrotoluols* $2[C_7H_6(NO_2)(SO_3)]Ba + 2H_2O$ krystallisirt in Blättchen. Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure, sondern erst beim Erhitzen. 100 Thl. Wasser lösen bei 19,5° 0,58 Thl. Salz.

Baryumsalz des β Nitrotoluols $2[C_7H_6(NO_2)(SO_3)]Ba + 2H_2O$. Blättchen. Verliert über Schwefelsäure kein Wasser. 100 Thl. Wasser lösen bei 19,5° 0,56 Thl. Salz.

Dieses ist das Baryumsalz, welches Märcker, Otto und Bek (diese Zeitschr. N. F. 5, 209) unter Händen gehabt haben und das für ein Derivat des normalen Nitrotoluols gehalten wurde. Letzteres ist aber vom obigen total verschieden.

Baryumsalz des festen Nitrotoluols $2[C_7H_6(NO_2)(SO_3)]Ba + 3H_2O$ krystallisirt in Nadeln, verliert *alles* Wasser bereits über Schwefelsäure. 100 Thl. Wasser lösen bei 19,5° 2,8 Thl. Salz. — Dieses Salz hat Jaworsky zuerst beobachtet (diese Zeitschr. N. F. 1, 222).

b. *Bleisalz des flüssigen Nitrotoluols* $2[C_7H_6(NO_2)(SO_3)]Pb + 2H_2O$. Krystallbüschel aus Nadeln. Verliert das Wasser nicht über Schwefelsäure. 100 Thl. Wasser lösen bei 18° = 0,76 Thl. Salz.

Bleisalz des β Nitrotoluols $2[C_7H_6(NO_2)(SO_3)]Pb + 2H_2O$. Nadeln. Verliert über Schwefelsäure kein Wasser. 100 Thl. Wasser lösen bei 18° 0,78 Thl. Salz.

Bleisalz des festen Nitrotoluols $2[C_7H_6(NO_2)(SO_3]Pb + 3H_2O$. Krystallbüschel. Verliert über Schwefelsäure nur $2H_2O$. In Wasser bedeutend leichter löslich als die beiden isomeren Salze. Würde sich daher eignen zur Trennung eines Gemisches der isomeren Sulfosäuren.

c. *Amido-Toluolsulfosäure aus flüssigem Nitrotoluol* $C_7H_6(NH_2)SO_3H + H_2O$. Glänzende lange Säulen. Verliert das Wasser bereits über Schwefelsäure. In Wasser sehr schwer löslich. Die Krystalle werden beim Erhitzen milchweiss, undurchsichtig und verknistern lebhaft. — Die Säure aus *β Nitrotoluol* war von der eben beschriebenen in nichts verschieden.

Die Säure aus *festem Nitrotoluol* ist in Wasser unverhältnissmässig leichter löslich.

II. *Toluidine.* — 1. Aus *flüssigem Nitrotoluol.* Flüssig, erstarrt nicht. Siedepunct 199°. Spec. Gew. bei 25,5° = 0,998. Giebt mit Schwefelsäure und $K_2Cr_2O_7$ eine blaue Färbung und mit Chlorkalk und Salzsäure eine prachtvoll violette Färbung, wie sie Rosenstiehl für sein *Para-Toluidin* angiebt. Durch Schwefelsäure und Salpetersäure entstand keine Bläuung. Anilin war demselben nicht beigemengt. Das oxalsaure Salz ist in Aether löslich.

2. Aus *β Nitrotoluol.* Flüssig, nicht erstarrend. Siedep. 199°. Spec. Gew. bei 20° = 1,003. War anilinfrei. Gab alle Reactionen von Rosenstiehl's Para-Toluidin. Das oxalsaure Salz ist in Aether löslich.

3. Aus *festem Nitrotoluol.* Krystallisirt. Schmelzp. 45°. Siedep. 200°. Giebt mit Chlorkalk und Salzsäure keine violette Färbung, wird aber durch Schwefelsäure und Salpetersäure blau gefärbt.

III. *Acettoluide* $C_7H_7.NH(C_2H_3O)$. — Wurden durch längeres Kochen der Basen mit Eisessig dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

1. Aus *flüssigem Nitrotoluol.* Krystallisirt in langen Nadeln. Schmilzt bei 102—103°. 1000 Thl. Wasser lösen bei 19° 8,7 Thl. Substanz. Siedep. 296°.

2. Aus *β Nitrotoluol.* Nadeln. Schmelzp. 102°. Siedep. 295°. 1000 Thl. Wasser lösen bei 19° 8,5 Thl. Substanz.

3. Aus *festem Nitrotoluol.* Breite Nadeln, nach dem Trocknen mehr blättchenartig. Schmelzp. 147°. Siedep. 306 – 307°. 1000 Thl. Wasser lösen bei 22° 0,89 Thl. Substanz.

Demnach ist die Acetylverbindung ausser durch ihren hohen Schmelzpunct noch durch eine etwa *zehn Mal* geringere Löslichkeit von der isomeren Verbindung verschieden. Daher giebt Letztere ein sehr einfaches Mittel ab das feste Toluidin in Gemengen nachzuweisen und abzuscheiden. Den Schmelzpunct der Acetylverbindung des *flüssigen* Toluidins fanden wir *meist* bei 102—103°, doch ging bei einigen Krystallisationen derselbe bis unter 90° herunter, wahrscheinlich in Folge einer hartnäckig anhängenden fremden Beimengung.

IV. *Toluidin aus Xylol.* — *Nitro-Xylol* geht bekanntlich durch Oxydation in *Para-Nitrotoluylsäure* über, woraus *p Amido-Toluylsäure*

dargestellt wurde (diese Zeitschr. N. F. 2, 371). Erhitzt man letztere mit Natronkalk, so zerfällt sie ganz glatt in Kohlensäure und *β Toluidin.*

$$C_6H_3(NH_2)\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CO_2H} = CO_2 + C_6H_4(NH_2).CH_3.$$

Wir haben uns überzeugt, dass dieses Toluidin *vollkommen identisch* ist mit jenem aus flüssigem oder *β* Nitrotoluol; Siedep. = 199°, spec. Gew. bei 22° = 1,002; flüssig. Die *Acetylverbindung* schmolz bei 102° und siedete bei 295°. 1000 Thl. Wasser lösten davon bei 19,2° 9,4 Thl. Gab alle Reactionen von Rosenstiehl's Para-Toluidin.

V. *β Chlortoluol* $C_6H_4Cl.CH_3$. — Um den chemischen Ort in unserem *β* Toluidin zu bestimmen, haben wir das salpetersaure Salz desselben in den Diazokörper verwandelt und das Platinchlorid-Doppelsalz des Letzteren durch Glühen mit Sand zerlegt. Wir erhielten ein *Chlortoluol*, das von Chromsäurelösung nur schwer angegriffen wurde. Nach zweitägigem Kochen hatte sich eine äusserst geringe Menge einer Säure gebildet, deren hoher Schmelzpunct (230°) dafür spricht, dass es *Para-Chlorbenzoësäure* (Schmelzp. 236°) war. Die Bildung derselben lässt aber eher auf eine kleine Verunreinigung unseres *β* Toluidins durch festes Toluidin schliessen, als dass dieselbe als ein wesentliches Product der Reaction betrachtet werden könnte.

Da das *gewöhnliche Chlortoluol* durch Chromsäure *sehr leicht* in Para-Chlorbenzoësäure übergeht und Wroblevsky's *Ortho-Chlortoluol* (diese Zeitschr. N. F. 5, 322) ebenso leicht in *normale* (Ortho-) Chlorbenzoësäure übergeführt werden kann, so werden wir zur Vermuthung geführt, dass unser *Chlortoluol* der *Meta-* (Salicyl-) *Reihe* angehört.

Unsere weiteren Versuche werden zeigen, in wie weit diese Voraussetzung begründet ist.

St. Petersburg, Juni 1869.

Ueber isomere Nitroäthylbenzole und Xylidine.

Von F. Beilstein und A. Kuhlberg.

Die Existenz zweier Nitrotoluole machte es wahrscheinlich, dass auch das Aethylbenzol beim Nitriren zwei isomere Körper liefern werde. Diese Voraussetzung wurde durch das Experiment bestätigt.

Zu 120 Grm. mit Eiswasser gekühltem Aethylbenzol (Siedepunct 134°) wurde nach und nach so viel Salpetersäure (Spec. Gew. 1,475) hinzugefügt, bis eine klare Lösung erfolgte. Die Reaction ist anfangs sehr heftig, auch wird die Flüssigkeit undurchsichtig. Bei weiterem Zusatz von Salpetersäure färbt sich die Flüssigkeit jedoch dunkelgelb und ist durchsichtig. Das mit Eiswasser und Ammoniak gewaschene Nitroproduct ging bei der ersten Destillation von 226—251° über,

und wurde dann zwischen je 2° aufgefangen. Nach 20maligem Fractioniren erhielten wir zwei recht constant siedende Nitroäthylbenzole. Bei 226—228 hatten sich 40 Grm. angesammelt, bei 245—247 45 Grm. Die zwischen diesen Siedepuncten liegenden Partien waren sehr unbedeutend, etwa 4 Grm. in jeder Abtheilung.

Beide Nitroproducte sind flüssig und erstarren auch nicht in Kältemischungen.

α *Nitroäthylbenzol* siedet bei 245—246°, ist eine gelb gefärbte ölige Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,124 bei 25°.

β *Nitroäthylbenzol* desgl. Flüssigkeit, siedet bei 227—228° und hat das spec. Gewicht 1,126 bei 24,5°.

Eine vergleichende Oxydation beider Producte zeigte, dass α Nitroäthylbenzol leicht von der Chromsäurelösung angegriffen wird und Nitrodracylsäure liefert, die durch den Wassergehalt ihres Barytsalzes und den Schmelzpunct erkannt wurde.

β Nitroäthylbenzol giebt hingegen keine Säure, sondern wird bei fortgesetztem Kochen mit dem Oxydationsgemische vollständig verbrannt.

I. *Sulfosäuren.* Beide isomere Formen verbinden sich sehr schwer und erst nach tagelangem Stehen auf dem Wasserbade mit Tromsdorf'scher rauchender Schwefelsäure. Es wurden die Baryumsalze beider Sulfosäuren dargestellt, die sich wesentlich von einander unterscheiden.

Das Baryumsalz der α Sulfosäure krystallisirt in halbzolllangen, breiten, flachen Nadeln, ist in kaltem Wasser nicht unbedeutend löslich und enthält Krystallwasser.

Das Baryumsalz der β Sulfosäure krystallisirt in silberweissen glänzenden Blättchen, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind und kein Krystallwasser enthalten.

II. *Xylidine* $C_6H_4.C_2H_5.NH_2$. Das dem α Nitroproduct entsprechende Xylidin siedet constant bei 213—214°. Es ist eine klare Flüssigkeit, die sich sofort an der Luft braun färbt und bei 22° das spec. Gewicht 0,975 hat. Das β Xylidin siedet constant bei 210—211, färbt sich ebenfalls und hat bei 22° das spec. Gewicht = 0,975.

III. *Acetxylide* $C_8H_9.NH(C_2H_3O)$ wurden durch anhaltendes Kochen der Basen mit Eisessig dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

α Acetoxylid siedet bei 315—317 und schmilzt bei 94°. Es ist in kochendem Wasser schwer löslich und fällt beim Erkalten in sehr feinen kleinen Nadeln heraus.

β Acetoxylid siedet bei 304—305° und ist in kochendem Wasser leicht löslich.

St. Petersburg, im Juni 1869.

Ueber Dichlor- und Trichlorbenzoesäure.

Von F. Beilstein und A. Kuhlberg.

I. *Derivate der Dichlorbenzoësäure.* Zu den früher beschriebenen Derivaten fügen wir hinzu: Das *Chlorid* $C_7H_3Cl_2O.Cl$, erhalten durch Einwirken von PCl_5 auf Dichlorbenzoësäure, ist eine bei 242° unzersetzt siedende Flüssigkeit. Das *Amid* $C_7H_3Cl_2O.NH_2$ erhält man durch Behandeln des Chlorids mit Ammoniak oder auch direct aus $C_6H_3Cl_2.CCl_3$ (2—3) durch Erhitzen mit der theoretischen Menge Ammoniak auf 200°.

$$C_6H_3Cl_2.CCl_3 + 4NH_3 + H_2O = C_6H_3Cl_2.CONH_2 + 3NH_4Cl.$$

Das Amid bildet schöne seidenglänzende, gelbliche Nadeln. Es schmilzt bei 133° und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. In siedendem Wasser ist es leichter löslich als in kaltem. Erhitzt man das Amid mit überschüssigem Ammoniak auf 200°, so tritt Zersetzung ein unter Anstritt von Chlor, eine für das Verhalten von aromatischen Substitutionsproducten sehr auffallende Erscheinung.

Um nitrirte Dichlorbenzoësäure darzustellen, haben wir sowohl Dichlorbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure behandelt, als auch Dichlortoluol-Trichlorid $C_6H_3Cl_2.CCl_3$ (2—3) nitrirt, ohne indessen das Gewünschte zu erhalten.

In beiden Fällen erhielten wir ein Baryumsalz, das der Zusammensetzung des monochlornitrobenzoësauren Baryums $2[C_7H_3Cl(NO_2)O_2]Ba + 4H_2O$ entsprach. Unsere Analysen und das Verhalten der Salze stimmen mit dem *α chlornitrobenzoësauren* Baryum von Hübner überein. Da also beim Nitriren der Dichlorbenzoësäure ein Derivat der normalen Chlorbenzoësäure entstanden ist, so folgt daraus die interessante Thatsache, dass beim Nitriren dieser Säure dasjenige Chloratom eliminirt wird, welches im gechlorten Toluol und also auch in der Para-Chlorbenzoësäure enthalten ist.

II. *Bildung von Trichlorbenzoësäure aus Benzoësäure.* In dieser Zeitschrift (N. F. 5, 180) wurde die Mittheilung gemacht, dass die durch Chlorkalklösung aus Benzoësäure erhaltene Dichlorbenzoësäure identisch ist mit der bei der Oxydation des Dichlortoluols entstehenden. Wir haben diese Untersuchung weiter geführt und es ist uns gelungen auch die Trichlorbenzoësäure auf diesem Wege rein darzustellen. Sie erwies sich als vollständig gleich mit der aus Trichlortoluol $C_6H_2Cl_3.CH_3$ oder aus dem Chloride $C_6H_2Cl_3.CCl_3$ (3—3) erhaltenen.

Um Dichlorbenzoësäure in Trichlorbenzoësäure zu verwandeln, braucht man erstere nur mit concentrirter Chlorkalklösung in gelindem Sieden zu erhalten, die neutrale Lösung mit Salzsäure zu fällen und das Behandeln der abgeschiedenen Säure mit Chlorkalklösung so oft zu wiederholen, bis alle Säure in Trichlorbenzoësäure umgewandelt ist. Diese Umwandlung erfolgt aber sehr schwierig, und so einfach diese Methode ist, so kommt man doch rascher zum Ziele und erhält eine

reinere Säure, wenn man das Chlorid (3—3) mit Wasser zersetzt. Die nach Obigem aus Benzoësäure bereitete Säure enthält immer noch Dichlorbenzoësäure beigemengt. Man verwandelt sie daher in den Aethyl-Aether und reinigt ihn, da er fest ist, durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol von anhängendem Dichloräther.

Durch Zerlegen des Aethers mit conc. Aetzkali erhält man die freie reine Säure.

Das Baryumsalz entsprach der Formel $2[(C_7H_2Cl_3O_2)_2Ba] + 7H_2O$. Das Calciumsalz war nach der Formel $(C_7H_2Cl_3O_2)_2Ca + 2H_2O$ zusammengesetzt.

Der Aether bildet grosse Krystalle von aromatischem Geruch. Schmelzpunct 65°.

III. *Derivate der Trichlorbenzoësäure. Nitro-Trichlortoluol* $C_6HCl_3(NO_2).CH_3$. *Trichlortoluol* $C_6H_2Cl_3.CH_3$ (3—0) löst sich in gelinde erhitzter höchst conc. Salpetersäure. Auf Zusatz von Wasser zu der klaren Lösung fiel ein Oel heraus, das nach einiger Zeit erstarrte. Die aus Alkohol mehrmals umkrystallisirte Substanz entsprach der Formel $C_7H_4Cl_3(NO_2)$. Schmelzpunct 58°.

Dieses *Nitro-Trichlortoluol* wurde von dem gewöhnlich angewandten Chromsäuregemisch nicht angegriffen.

Nitro-Trichlorbenzoësäure $C_6H(NO_2)Cl_3.CO_2H$. In ein Gemisch gleicher Raumtheile höchst conc. Salpetersäure und Vitriolöl trägt man Trichlorbenzoësäure ein und erhält die Mischung einige Zeit in gelindem Sieden. Die durch Wasser abgeschiedene Säure wird an Baryt gebunden und das durch Umkrystallisiren gereinigte Barytsalz durch Salzsäure zerlegt.

Die *Nitro-Trichlorbenzoësäure* ist sehr wenig in siedendem Wasser löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen weissen kurzen Nadeln. Schmelzpunct 220°, in Alkohol leicht löslich.

Das *Baryumsalz* $2[C_7H(NO_2)Cl_3O_2]Ba + 2H_2O$ bildet ein schweres, krystallinisches, feines Pulver, in kochendem Wasser leicht löslich.

Das *Calciumsalz* $2[2(C_7HCl_3(NO_2)O_2)Ca] + 3H_2O$ bildet kleine, weisse kurze Nadeln, die in kochendem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Amido-Trichlorbenzoesäure $C_6HCl_3(NH_2).CO_2H$ stellt man dar, indem man Nitro-Trichlorbenzoësäure mit dem doppelten Gewicht Zinn und conc. Salzäure anhaltend kocht.

Sie krystallisirt aus Wasser in feinen kleinen Nadeln. Schmelzpunct 210°. In kochendem Wasser ist sie schwer löslich. Durch den Eintritt der drei Chloratome sind die basischen Eigenschaften der Amidobenzoësäure erheblich geschwächt. Zwar löst sie sich noch in conc. Salzsäure, wird aber daraus schon durch Wasser gefällt.

Das *Baryumsalz* $2[C_7HCl_3(NO_2)O_2]Ba + 3H_2O$ krystallisirt in kurzen, flachen Säulen und ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich.

Natriumamalgam wirkt auf diese Säure chlorentziehend. Ueber die Reductionsproducte werden wir später berichten.

Alkohol der Trichlorbenzoesäure $C_6H_2Cl_3.CH_2HO$. Wird Trichlortolnol-Chlorid $C_6H_2Cl_3.CH_2Cl$ (3—1) mit Kalinmacetat am aufrecht stehenden Kühler gekocht, so findet bald eine Abscheidung von Chlorkalium statt. Schneller und vollständiger findet die Umsetzung statt, wenn man das Gemisch in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt.

$$C_6H_2Cl_3.CH_2Cl + KC_2H_3O_2 = C_6H_2Cl_3.CH_2.C_2H_3O_2 + KCl.$$

Ist keine Abscheidung von KCl mehr bemerkbar, so filtrirt man ab, wäscht das KCl mit Alkohol und destillirt den Alkohol aus dem Wasserbade ab. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt, wobei ein Oel niederfällt, das nach einiger Zeit erstarrt. Die ans Wasser umkrystallisirten Krystalle führten zu der Formel des freien Trichlorbenzylalkohols $C_7H_5Cl_3O$.

Unsere Zahlen lassen keinen Zweifel darüber, dass das Product wesentlich aus freiem *Trichlorbenzylalkohol* besteht und nicht aus dessen Essigäther. Dennoch haben wir bis jetzt keinen constanten Schmelzpunct erhalten können. Die drei in dem Alkohol enthaltenen Chloratome schwächen die alkoholischen Eigenschaften desselben so sehr, dass die Essigsäure-Verbindung, wenn überhaupt existirend, jedenfalls sehr unbeständig ist.

Um endlich über die Alkohol-Natur dieses Präparates noch mehr Gewissheit zu erlangen, haben wir dasselbe mit Chromsäure-Lösung oxydirt, und dabei die Trichlorbenzoësäure mit allen ihren Eigenschaften erhalten.

Anhangsweise theilen wir vorläufige Beobachtungen über höher gechlorte Tolnolderivate mit, von deren Weiterverfolgung wir einstweilen Abstand genommen haben.

Tetrachlorbenzoesäure $C_7H_2Cl_4O_2$ haben wir beim Erhitzen von *Tetrachlortoluol-Trichlorid* $C_6HCl_4.CCl_3$ (4—3) mit Wasser auf 280° erhalten. Das Baryumsalz krystallisirt in feinen weissen Nadeln. Die Säure zeigte bei verschiedenen Bereitungen den recht constanten Schmelzpunct 187°.

Der *Aldehyd* dieser Säure scheint beim Erhitzen des *Tetrachlortoluol-Bichlorids* $C_6HCl_4.CHCl_2$ mit Wasser auf 280° zu entstehen, da sich durch Schütteln der alkoholischen Lösung des Productes mit Bisulfit ein krystallinisches Doppelsalz bildete.

Der *Alkohol* $C_7H_4Cl_4O$ der Tetrachlorbenzoësäure bildet sich direct beim Erhitzen von Tetrachlortolnol-Chlorid $C_6HCl_4.CH_2Cl$ mit absolutem Alkohol und Kalinmacetat auf 180°. Man krystallisirt den Alkohol aus siedendem Wasser um. Ein constanter Schmelzpunct konnte nicht erhalten werden.

Pentachlor-Benzylalkohol $C_6Cl_5.CH_2HO$ haben wir wie den Tetrachlor-Benzylalkohol direct erhalten beim Erhitzen von $C_6Cl_5.CH_2Cl$ (5—1) mit absolutem Alkohol und Kalinmacetat auf 200°. Durch Lösen mit kaltem Wasser wurde das Chlorkalium entfernt und zu weiterer Reinigung des Alkohols ans einem Gemisch von Benzol und absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Er krystallisirt in feinen, weissen kurzen Nadeln. Schmelzpunct 193°. In Wasser und kaltem absolutem Alkohol ist er unlöslich, in siedendem Alkohol wenig.

Als der Alkohol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, die mit dem 1½fachen Volumen Wasser verdünnt war, längere Zeit gekocht wurde, verschwand aller Alkohol, ohne dass eine Spur einer organischen Säure aufgefunden werden konnte. — Erhitzt man das Chlorid 5—1 mit einer alkoholischen Lösung von KHS, so scheidet sich KCl ab, indem vielleicht $C_7H_3Cl_5S$ gebildet wird.

St. Petersburg, Juni 1869.

Benzolderivate aus Toluol.

Von F. Beilstein und A. Kuhlberg.

(Nachtrag zu der Notiz in dieser Zeitschrift N. F. 5, 183.)

Wir haben in den Ann. Ch. Pharm. 150, 286 mitgetheilt, dass das schliessliche Umwandlungsproduct aller Chlortoluole durch $SbCl_5$ das *Perchlorbenzol* ist. Dieses Zerfallen des Toluolmoleculs in ein Benzolderivat kann aber schon ohne Beihilfe von $SbCl_5$ geschehen.

Als wir in bei 296° siedendes *Tetrachlortoluol-Chlorid* $C_6HCl_4 . CH_2Cl$ (4—1) in der Siedhitze Chlor einleiteten, erhielten wir beim Fractioniren eine schon bei 280—290° übergehende Flüssigkeit, aus der sich bei 84° schmelzende Krystalle abschieden, die wir der grossen Beständigkeit wegen als ein *isomeres Hexachlortoluol* $C_7H_2Cl_6$ ansahen. Dieser Körper ist aber offenbar nichts anderes als das von Jungfleisch (diese Zeitschr. N. F. 3, 357) beschriebene *Pentachlorbenzol* in nicht völlig reinem Zustande. Jungfleisch fand den Schmelzpunct bei 74°, den Siedepunct bei 270°.

	Berechnet C_6HCl_5	Gefunden	Berechnet $C_7H_2Cl_6$
C	28,7	28,3	28,1
H	0,4	0,6	0,7
Cl	70,9	70,7	71,2
	100,0	99,6	100,0

Genau ebenso erhielten wir gelegentlich der Darstellung von 3—3 aus 3—0 einen bei 240—250° übergehenden Antheil, der rasch erstarrte und aus dem durch Abpressen und Umkrystallisiren bei 139° schmelzende Krystalle erhalten wurden. Wir hielten diese Krystalle für ein isomeres *Pentachlortoluol*, sie sind aber nur *Tetrachlorbenzol*, für welches Jungfleisch den Siedepunct 240° und den Schmelzpunct 139° angiebt.

	Berechnet $C_6H_2Cl_4$	Gefunden	Berechnet $C_7H_3Cl_5$
C	33,3	32,7	31,8
H	1,0	1,3	1,1
Cl	65,7	65,9	67,1
	100,0	99,9	100,0

St. Petersburg, Juni 1869.

Ueber Paratoluidin.

Von H. Hübner und O. Wallach.

Wir haben aus flüssigem und aus krystallisirtem Bromtoluol[1]) Bromparanitro-, Bromparaamido- und Paraamido-Toluol dargestellt und konnten keinen wesentlichen Unterschied zwischen den entsprechenden Verbindungen beobachten.

Das Bromparatoluidin wurde durch sehr anhaltendes Schütteln mit Natriumamalgam in das Paratoluidin übergeführt. Die Abscheidung aus der alkoholischen Natronlösnng bewerkstelligte man dadurch, dass man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure ansäuerte und den Alkohol abdestillirte, dann die Masse mit einem Ueberschuss von Natronlauge versetzte und das Paratoluidin mit Wasserdämpfen abdestillirte. Das Paratoluidin geht dann in wasserhellen, leicht beweglichen Tropfen über. Mit Kali getrocknet bildet diese Base eine noch nicht bei —21° erstarrende Flüssigkeit. Gegen Licht und Wärme ist das Paratoluidin weniger empfindlich wie das Bromparatoluidin, es siedet bei 196—198° (uncor.). Am Licht und bei Luftzutritt scheint es sich langsam gelblich zu färben. In Alkohol und Aether löst es sich mit grosser Leichtigkeit, auch in Wasser ist es merklich löslich. Seine Dämpfe bläuen rothes Lackmuspapier schwach, sein Geruch erinnert an den der gebromten Basis, ist aber weniger stark, und sein spec. Gew. ist etwas grösser als das des Wassers. Mit Säuren bildet das Paratoluidin Salze, welche gut krystallisiren, wenn auch nicht so leicht, wie die der gebromten Base. Sämmtliche Salze verflüchtigen oder zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Wärme in geringer Menge und überziehen die in der Nähe befindlichen Gegenstände mit einem gelblichen oder röthlichen oder auch grünlichen Hauch. Die Salze sind sehr löslich und lassen sich daher schwer umkrystallisiren.

Schwefelsaures Paratoluidin $(C_6H_4NH_2.CH_3)_2SO_4H_2$. Löst man die freie Base in verdünnter Schwefelsäure auf, so erhält man nach dem Verdunsten der Lösung kleine, in Wasser ungemein lösliche Nadeln von schwefelsaurem Paratoluidin, die sich schlecht zu einer Untersuchung eignen. Versetzt man jedoch die ätherische Lösung der freien Base mit einigen Tropfen Schwefelsäure, so fällt sofort das Salz als schneeweisser Niederschlag aus, der sich mit einem Gemisch von Alkohol und Aether leicht auswaschen lässt. Löst man das so erhaltene Salz in Alkohol, so nimmt die Flüssigkeit am Licht schnell eine tief violette Farbe an. — Das salpetersaure Paratoluidin bildet farblose Blätter, das salzsaure Salz kleine farblose, sehr lösliche Nadeln, das oxalsaure Salz bildet glänzende, farblose Nadeln, die Krystallwasser enthalten, das sie über Schwefelsäure verlieren. Das wein-

1) Es scheint eine nur sehr geringe Menge eines zweiten (flüssigen) Bromtoluols in dem gewöhnlichen Bromtoluol vorhanden zu sein, welches sich vielleicht nicht leicht oxydirt und schwer nitrirt. Nach den neuesten Erfahrungen bedarf auch das Bromnitrotoluol einer genauen Prüfung.

saure Salz besteht ebenfalls aus farblosen Nadeln; ein essigsaures Salz konnte nicht erhalten werden.

Aus der aus krystallisirtem Bromtoluol dargestellten Base wurde endlich noch die Acetylverbindung gebildet. Wird Paratoluidin mit Chloracetyl übergossen, so erfolgt eine sehr heftige Einwirkung. Die entstandene weisse Masse kann leicht mit wenig Wasser und Ammoniak vollständig ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol oder Wasser umkrystallisirt werden.

Das *Acetparatoluid* hat folgende Zusammensetzung $C_6H_4.CH_3.NH.C_2H_3O$ und bildet lange, farblose Nadeln von der Gestalt eines Weberschiffs, die bei 105—106° zu einer klaren, sehr leicht erstarrenden Flüssigkeit schmelzen (Acettoluid aus Nitrotoluol schmilzt bei 145,5°). Die Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht, schwerer in Wasser löslich. Da Herr Körner die Untersuchung des Paratoluidins unternommen hat, so brechen wir die unsrige hiermit ab.

Göttingen, im Juli 1869.

Löslichkeit der Nitrate in Salpetersäure; Trennung von Kali- und Natronsalpeter.

Von Carl Schultz.

Die Salpetersäure bildet bekanntlich keine festen Verbindungen mit ihren Salzen, keine sauren Salze; doch sind die Löslichkeitsverhältnisse derselben gegen Nitrate von Interesse. Viele in Wasser lösliche Salpetersäuresalze sind in Salpetersäure schwer löslich, und Silber, Blei, Eisen werden aus diesem Grunde von concentrirter Säure wenig angegriffen.

1 Theil der folgenden Salze erfordert zur Lösung:

	Salpetersäurehydrat HNO_3	Wässerige Salpetersäure $2HNO_3 + 3H_2O$ (bei 20°)	Wässerige Salpetersäure $2HNO_3 + 3H_2O$ (bei 123°)
KNO_3	1,4 Th.	3,8 Th.	1 Th.
$NaNO_3$	66 „	32 „	4 „
$LiNO_3$	200 „	— „	— „
$AgNO_3$	500 „	30 „	6 „

Salpetersaures Baryum, Strontium, Blei sind in Salpetersäurehydrat und in der wässerigen Säure so unlöslich, wie die Schwefelsäuresalze derselben Metalle in Wasser. Wie das Kaliumsalz ist auch das Nitrat von Rubidium in Salpetersäurehydrat leicht löslich, ebenso das Ammoniumnitrat. Die Lösung von salpetersaurem Ammonium entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur Stickoxyd, besonders reichlich, wenn die Salpetersäure Untersalpetersäure enthält.

Die grosse Verschiedenheit der Löslichkeit des Kalium- und Natriumsalzes in Salpetersäurehydrat, welche bei keinem anderen Lösungsmittel derselben vorhanden ist, könnte für die Trennung beider Salze dienen. Die Löslichkeit des Natriumsalzes scheint durch die

Gegenwart von Kalisalpeter nicht merklich verändert zu werden; auch ist die Löslichkeit von der Temperatur wenig abhängig, denn aus den warm gesättigten Lösungen in reinem Salpetersäurehydrat wurde beim Abkühlen keine Ausscheidung erhalten. Eine mit Natriumsalz gesättigte Salpetersäure lässt von einem Gemisch aus Kali- und Natronsalpeter das Natronsalz ungelöst. Enthält die Salpetersäure viel Untersalpetersäure, so ist indessen die Löslichkeit des Natriumsalzes beträchtlich grösser und bei Zusatz von getrocknetem Kalisalpeter scheidet sich ein Theil des Natronsalpeters ab.

Für eine technische Prüfungsmethode ist freilich die Anwendung von Salpetersäure unangenehm; doch würde dabei auch der Natriumgehalt des Rohsalpeters in Form von Kochsalz, im Rückstande bleiben. Dieser Rückstand kann nicht mittelst eines Filters, sondern nur durch Abgiessen der Flüssigkeit erhalten werden.

Berlin, den 7. August 1869.

Ueber die Atomgewichte von Gold, Platin, Iridium, Osmium, Rhodium und Palladium. Von W. M. Watts. — Der Verf. hat die von Berzelius und Claus gemachten Atomgewichtsbestimmungen unter Zugrundelegung des von Stas bestimmten Atomgewichts des Chlors = 35,457 umgerechnet. Es ergeben sich so die folgenden Atomgewichte:

	Berechnet nach Cl = 35,457		Berechnet nach KCl = 74,59	
Gold	K = 39,32	Au = 196,71	— — — —	Berzelius
Platin	K = 39,35	Pt = 197,75	Pt = 197,18	„
Iridium	K = 39,39	Ir = 197,54	Ir = 196,87	„
„	K = 39,87	Ir = 198,56	— — — —	Claus
„	K = 39,93	Ir = 196,62	— — — —	„
Osmium	K = 39,28	Os = 199,42	Os = 199,03	Berzelius
Rhodium	K = 39,12	Rh = 104,21	— — — —	„
„	K = 39,89	Rh = 104,76	— — — —	„
Palladium	K = 39,62	Pd = 107,19	Pd = 106,57	„

(Chem. News 19, 302.)

Notiz über die Giftigkeit des Corallins. Von A. Landrin. — Die Versuche des Verf. führten zu dem Resultat, dass das Corallin durchaus keine giftige Wirkungen ausübt. Hunde erhielten bis zu 17 Grm. in 3 Tagen, entweder in alkoholischer Lösung oder in Pulverzustand theils innerlich, theils unter die Haut, Pferde erhielten bis zu 100 Grm. in 2 gleichen Dosen innerhalb 4 Tage. An keinem der Thiere waren Vergiftungserscheinungen wahrzunehmen. Der Verf. hat ferner an sich selbst Versuche gemacht. Weder das häufige Eintauchen der Hände in die Farbstofflösung, noch das Einreiben der Arme oder Füsse damit übte die geringste schädliche Wirkung aus. Die Ursache des Ausschlages, welchen man bei Personen beobachtet hat, die seidene, mit Corallin gefärbte Strümpfe getragen hatten, muss demnach anderswo gesucht werden. — In einer Note zu dieser Abhandlung bemerkt Chevreul, dass ein ähnlicher in der Manufacture des Gobelins ausgeführter Versuch zu demselben Schlusse führe.

(Compt. rend. 68, 1536.)

Ueber die Bildung des Acetylenbromürs. Von M. Berthelot. — Der Verf. hat früher angegeben, dass das Acetylen sich bald mit Brom

verbinde, bald nicht, ohne dass es ihm möglich war, die Bedingungen festzustellen, unter welchen die Verbindung stattfinde. Eine dieser Bedingungen ist, wie er jetzt gefunden hat, das Licht. Als er an einem nebeligen Tage ein Gasgemisch, in welchem Acetylen enthalten war, mit Brom zusammenbrachte, fand anfänglich gar keine Absorption desselben statt, diese begann erst langsam, als der Nebel abnahm und erfolgte rasch, sobald der Himmel sich klärte. Indessen ist das Licht nicht die einzige Bedingung, denn es kommt zuweilen vor, dass auch bei sehr hellem zerstreuten Licht Acetylen und Bromdampf mehrere Minuten unverbunden bleiben und sich dann ganz plötzlich verbinden. Bei der Analyse von Gasgemischen, die Acetylen enthalten, kann dieses Verhalten des Kohlenwasserstoffs zuweilen sehr störend sein. Man thut deshalb immer besser, die Absorption desselben mit ammoniakalischem Kupferchlorür zu bewerkstelligen, wenn es nur mit Gasen gemengt ist, welche von diesem Reagenz nicht absorbirt werden. Ist es aber z B. mit Kohlenoxyd, welches von der Kupferlösung gleichfalls absorbirt wird, gemengt, so muss man das Acetylen zuerst mit Brom fortnehmen und dann das Kohlenoxyd durch die Kupferchlorürlösung absorbiren lassen, aber in diesem Falle muss man sich überzeugen, dass das Brom auch wirklich eingewirkt hat und das geschieht am besten mit Schwefelsäurehydrat. Dieses absorbirt das Acetylen vollständig, wenn man das Gasgemenge $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde damit anhaltend schüttelt. (Bull. soc. chim. 11, 372.)

Erkennung fermentartiger Materien durch Wasserstoffsuperoxyd. Von Schönbein. — Alle Fermente, namentlich die Hefe, haben die Eigenschaft, Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören. Wasser, welches mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt ist, bläut sich deshalb nicht mit Guajactinctur und Malzauszug, wenn man in dasselbe ein Ferment bringt. Erhitzt man Fermente mit Wasser zum Sieden, so verlieren sie die Eigenschaft Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören; als organische Materien, die sich etwa auf Kosten des Sauerstoffs vom Wasserstoffsuperoxyd oxydiren sollten, wirken die Fermente nicht. Schönbein stellte sich nun durch Schütteln von 10 Cc. destillirtem Wasser mit 10 Grm. amalgamirten Zinkspähnen in einer 500 Cc fassenden Flasche eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd her, die mit Guajacharz und Malzauszug die schärfste Reaction zeigte. Indem er zu solchem Wasser die zu untersuchenden Substanzen brachte, erkannte er durch die Vernichtung der Reaction die Anwesenheit von Ferment. So in vielen Wässern, in vielen Pflanzen, namentlich deren Samen, in vielen Thieren u. s. w. Er glaubt, dass diese Reaction vielleicht wichtig sein könnte zur Erklärung mancher Krankheiten, deren Entstehung man von Miasmen herleitet. (J. pract. Chem. 106, 257.)

Ueber das Verhalten des Narceïns zu Jod. Von W. Stein. — Die von Dragendorff angegebene Reaction, dass Narceïn mit einer Lösung von Kaliumzinkjodid haarförmige Krystalle liefert, die allmälig blau werden, führt Verf. darauf zurück, dass das Narceïn von freiem Jod blau gefärbt wird. Festes Narceïn wird von Jod blau gefärbt, wie Stärke. Diese Beobachtung ist schon früher von Winkler und Pelletier gemacht, von Winkler aber nicht in allen Fällen bestätigt gefunden. Wendet man viel Jod an, so wird das Narceïn braun, wenn man dann aber mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak das überschüssige Jod beseitigt, so tritt die blaue Farbe hervor. Ueberschüssiges Ammoniak, überhaupt alle Substanzen, welche Narceïn lösen, vernichten die Reaction. In Auflösungen erkennt man mit Hülfe dieser Reaction das Narceïn, wenn man dieselbe mit Kaliumzinkjodid und einem Tropfen Jodlösung versetzt und nun mit Aether schüttelt. Man kann so noch 1 Th. Narceïn in 2500 Th. Wasser nachweisen. Kein anderes Opiumalkaloid zeigt dieses Verhalten. (J. pract. Chem. 106, 310.)

Ueber das Aussalzen der Seife. Von A. C. Oudemans. — Bekanntlich wird die feste Kernseife dargestellt, indem man weiche Kaliseife mit Chlornatrium versetzt. Man nahm bisher an, es träte dabei Natron für Kali ein, es entstehe also eine vollständige Natronseife, deren Geschmeidigkeit bedingt sei durch eine geringe Beimengung von Kaliseife. Verf. untersuchte eine sehr gute Seife, die mit einer so grossen Menge gesättigter Chlornatriumlösung abgeschieden war, dass alles zum Verseifen des Fettes benutzte Kali durch Natron hätte ersetzt werden können. Von 100 Proc. des in der Seife enthaltenen Alkalis waren 46,3 Proc. K_2O und 53,7 Proc. Na_2O, es wird also durch das Aussalzen nur etwa die Hälfte des Kalis durch Natron ersetzt. (J. pract. Chem. 106, 51.)

Ueber die Einwirkung kochender Lösungen auf Glas- und Porcellangefässe. Von Dr. Adolph Emmerling. — Verf. hat eine grosse Anzahl von Versuchen über die Einwirkung von kochenden Flüssigkeiten auf Glas- und Porcellangefässe angestellt, deren Einzelheiten sich nicht im Auszug wiedergeben lassen. Die Hauptergebnisse der Untersuchung sind folgende. Die Einwirkung kochender Lösungen auf Glasgefässe ist innerhalb gewisser Zeitgränzen proportional mit der Zeit. Sie ist bei neuen Gefässen anfangs (in den ersten Stunden) etwas grösser und nimmt auch bei längerem Gebrauche etwas ab. — Sie ist proportional der Oberfläche, die mit der kochenden Flüssigkeit in Berührung steht. — Die innerhalb einer gewissen Zeit stattfindende Einwirkung ist unabhängig von dem innerhalb dieser Zeit verdampfenden Flüssigkeitsquantum. — Sie nimmt rasch ab mit der Temperatur der Lösung. — Alkalien greifen schon in geringer Menge das Glas stark an. — Säuren, namentlich verdünnte, wirken weniger ein als Wasser. Nur die Schwefelsäure greift stärker an als Wasser. Von den Salzen greifen diejenigen stärker als Wasser an, deren Säuren unlösliche Calciumsalze bilden, wie Natriumsulfat, Natriumphosphat, Natriumcarbonat, Ammoniumoxalat; bei diesen nimmt die Wirkung mit der Concentration zu. Weniger als Wasser greifen diejenigen Salze an, deren Säuren lösliche Calciumsalze bilden, wie Salpeter, Chlorammonium, Chlorkalium, Chlorcalcium; bei ihnen nimmt die Wirkung mit wachsender Concentration ab. — Gläser, welche nur um wenige Procente in der Zusammensetzung differiren, haben nahezu gleiche Widerstandsfähigkeit. Das böhmische Glas zeigt grössere Widerstandsfähigkeit, als die Natrongläser, namentlich gegen Säuren. Die Bestandtheile des Glases gehen ungefähr in solchen Verhältnissen in Lösung, wie sie im Glase enthalten sind. — Berliner Porcellanschalen werden nur von Alkalien erheblich angegriffen. (Ann. Ch. Pharm. 150, 257.)

Ueber eine neue Bildungsweise des Glycocollamids und über die Constitution des Harnstoffs. Von W. Heintz. — Verf. hat gefunden, dass beim Erhitzen von Glycocoll und mit Ammoniak gesättigtem absolutem Alkohol auf 155–165° kleine Mengen von Glycocollamid entstehen. Die von dem zum grössten Theil unzersetzten Glycocoll abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Vacuum verdunstet, der Rückstand in wenig kaltem Wasser gelöst, die Lösung mit absolutem Alkohol und etwas rauchender Salzsäure versetzt, von einer kleinen Menge eines ausgeschiedenen weissen Pulvers abfiltrirt und mit Platinchlorid vermischt. Es schied sich das Platinsalz des Glycocollamids ab. — Verf. theilt mit, dass und weshalb er, entgegen seiner bisherigen Anschauung, jetzt dem Glycocollamid die Formel $\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix}$, und dem Harnstoff die Formel $CO\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$ beilegt, letzteren also als Carbamid betrachtet. (Ann. Ch. Pharm. 150, 67.)

Ueber einige Producte der Einwirkung von schwefliger Säure auf Goldchlorid. Von A. Haase. — Zu einer gelinde erwärmten Lösung von schwefligsaurem Ammon in concentrirtem Ammoniak wurde eine nicht zu verdünnte, möglichst neutrale Goldchloridlösung hinzugetröpfelt. Bei jedem Zusatz entsteht ein starker Niederschlag von Knallgold, welcher sich jedoch schnell wieder löst, während allmälig die Flüssigkeit eine schwach gelbliche Färbung annimmt. Endlich kommt ein Zeitpunct, bei dem dieselben oben erwähnten Krystallblättchen sich auszuscheiden anfangen. Nichtsdestoweniger kann man noch eine beträchtliche Menge Goldchloridlösung hinzutröpfeln, bis der entstehende Niederschlag von Knallgold sich nur noch sehr langsam wieder löst, nur ist hier Sorge zu tragen, dass die Flüssigkeit fortwährend stark ammoniakalisch bleibt. Rathsam ist es übrigens, gegen Ende der Operation das Goldchlorid nur sehr langsam nachzugeben, weil bei schnellerem Zusatz das Salz in so feinen Krystallen ausgeschieden wird, dass es sich nur sehr langsam auswaschen lässt. Es mag hier beiläufig erwähnt werden, dass man für Goldchlorid ebenso gut Knallgold anwenden kann; letzteres löst sich jedoch, selbst frisch bereitet, etwas langsamer in schwefligsaurem Ammon. Nach einiger Zeit, wenn man für gute Abkühlung Sorge trägt, und, falls sich beim Erwärmen viel Ammoniakgas verflüchtigt hat, noch etwas concentrirte Ammoniakflüssigkeit hinzufügt, scheidet sich noch mehr von der Verbindung aus. Eine Zersetzung hat man, so lange der Niederschlag von der Flüssigkeit bedeckt ist, nicht so bald zu befürchten, wenn saure Dämpfe ferne gehalten werden. Der Niederschlag besteht aus flachen regulär 6seitigen, also dem hexagonalen System angehörenden Tafeln mit schneeweissem Seidenglanz.

Das erhaltene Salz ist, wie schon aus seiner Darstellungsweise hervorgeht, in Ammoniak schwer löslich, und zwar um so schwerer, je mehr dasselbe mit Ammoniakgas gesättigt ist. Wärme erhöht seine Löslichkeit darin beträchtlich; wurde nur mässige Wärme angewandt, so scheiden sich die Krystalle beim Erkalten unzersetzt wieder aus. Wird es aber einige Zeit hindurch mit Ammoniak zum Sieden erhitzt, so tritt Zersetzung unter Goldabscheidung ein, doch wurde einmal auch bemerkt, dass sich dabei eine geringe Menge eines krystallinischen gelben Niederschlages gebildet hatte. Von Säuren wird es augenblicklich unter Entwicklung von schwefliger Säure und Abscheidung von Gold zersetzt. In schwefligsaurem Ammon löst es sich leicht, indem es in ein anderes, später zu besprechendes Salz übergeht. In Wasser löst sich das Salz schwierig und unter Zersetzung, die Lösung wird schnell trübe und mit der Zeit scheidet sich alles Gold ab. Von heissem Wasser wird es viel schneller zersetzt. Es wurde deshalb zum Auswaschen verdünnte Ammoniakflüssigkeit angewandt, während der Luftzutritt möglichst verhindert wurde. Bei Zutritt von atmosphärischer Luft tritt, namentlich in feuchtem Zustande, sehr schnell Zersetzung ein und das Salz nimmt durch ausgeschiedenes Gold eine schwarze Farbe an. Das Salz wurde daher sogleich nach beendigtem Auswaschen ins Vacuum gebracht und über Schwefelsäure getrocknet. Bei Anwendung dieser Vorsichtsmassregeln gelang es, ein Salz darzustellen, welches nach dem Trocknen fast rein weiss erschien, und sich bei Abschluss der Luft Wochen lang in diesem Zustande erhielt.

Die Analyse ergab: 70,14 Proc. Au; 7,12 Proc. N; 7,85 Proc. S und 2,17 Proc. H. Diese Werthe genügen annähernd einer Formel:

$$NH_4OSO_2 + 3(NH_3AuO.SO_2) + 3\ aq.$$
$$\text{oder } 5(NH_3AuO.SO_2) + 2(NH_4O,SO_2) + 2\ aq.$$

Schon oben wurde erwähnt, dass beim Zutröpfeln von Goldchlorid zu schwefligsaurem Ammon zuerst eine klare Lösung entsteht; ausserdem wurde beobachtet, dass die Mutterlauge, aus der sich die 6seitigen Tafeln abgeschieden haben, viel stärker goldhaltig ist, als der Löslichkeit dieses Niederschlages in Ammoniak entspricht. Es erhellt hieraus, dass zunächst, so lange schweflige Säure reichlich vorhanden ist, ein anderes leicht lösliches Goldsalz gebildet wird, welches erst durch weitere Einwirkung von Goldchlorid

in das schwerlösliche umgewandelt wird. Dies leicht lösliche Ammoniaksalz gehört zu den schwefligsauren Goldoxydul-Doppelsalzen, deren Vorhandensein schon vor langer Zeit von Himly nachgewiesen worden ist.

Zu einer stark alkalischen Lösung von goldsaurem Natron, welche während der ganzen Operation auf einer dem Siedepunct nahen Temperatur erhalten wird, gab Verf. in kleinen Antheilen saures schwefligsaures Natron. Bei jedem Zusatz färbt sich die Flüssigkeit dunkel, und es scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, welcher goldschwefligsaures Natron ist, entsprechend dem von Fremy untersuchten goldschwefligsauren Kali. Man wartet mit weiterem Zusatz von schwefligsaurem Natron, bis dieser Niederschlag wieder verschwunden ist, und fährt auf diese Weise fort, bis bei neuem Zusatz der gelbe Niederschlag nicht mehr entsteht, und die Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint. Eine unwesentliche Veränderung besteht darin, in eine concentrirte stark alkalische Lösung von goldsaurem Natron direct schweflige Säure einzuleiten. Bei diesem Versuche wurde schweflige Säure eingeleitet, während das goldsaure Natron auf 40 - 50° erwärmt wurde. Anfangs entstand, wie oben, der gelbe Niederschlag, an dessen Stelle bei weiterem Einleiten ein purpurrother Niederschlag auftrat. Jedenfalls war dies das verlangte Goldsalz; da man jedoch eine Beimengung des gelben Niederschlages fürchten musste, so löste man ihn durch Zusatz von Wasser wieder auf und setzte das Einleiten von schwefliger Säure noch etwas länger fort, worauf denn auch eine farblose Lösung entstand. Bemerkenswerth ist, dass das Salz, so lange es mit überschüssigem schwefligsauren Natron gemengt ist, durch freie schweflige Säure nicht zersetzt wird, selbst nicht beim Kochen.

Aus der so gewonnenen Lösung kann man nun leicht die Hauptmasse der beigemengten Salze durch Krystallisation entfernen, da diese in heissem Wasser bedeutend leichter löslich sind, als in kaltem, während die Löslichkeit des Goldsalzes in heissem Wasser bedeutend geringer zu sein scheint, als in kaltem.

Lässt man von der Goldlösung einen Tropfen unter dem Mikroskop langsam verdunsten, so sieht man das Goldsalz in schönen purpurrothen Nadeln anschiessen. Es wurde vergebens versucht, durch fortgesetztes Umkrystallisiren ein reines Salz zu gewinnen, es wurde daher das Natronsalz in das Barytsalz übergeführt.

Fügt man zu dem unreinen Goldsalz vorsichtig Chlorbaryumlösung, so entsteht anfangs ein rein weisser Niederschlag von schwefelsaurem und später von schwefligsaurem Baryt. Bei weiterem Zusatz zeigt sich an der Einfallsstelle des Fällungsmittels jedesmal eine rothe Färbung, herrührend von einem ebenso gefärbten Niederschlage. Dieser verschwindet schnell wieder, wird jedoch auch zu einem kleinen Theil von dem weissen Niederschlage mit niedergerissen, so dass letzterer allmälig eine gelbliche Farbe annimmt. Man fährt mit dem Zusatz von Chlorbaryum so lange fort, bis kein weisser Niederschlag mehr hervorgebracht wird. Nachdem man filtrirt hat, überzeugt man sich durch Zusatz weniger Tropfen Chlorbaryum, ob in der That kein weisser Niederschlag mehr entsteht. War die Lösung des Salzes etwas verdünnt, so darf durch wenige Tropfen Chlorbaryum anfangs gar kein Niederschlag entstehen, erst nach einiger Zeit färbt sich die Flüssigkeit röthlich, und bei reichlichem Zusatz scheidet sich ein lockerer purpurrother Niederschlag aus. An den der Luft ausgesetzten Stellen erkennt man eine beginnende Zersetzung daran, dass der Niederschlag eine dunklere Farbe annimmt. Das Mikroskop lässt an demselben eine krystallinische Structur nicht erkennen, sondern zerlegt ihn nur in ein Aggregat kleiner Kügelchen.

Um das Verhältniss des Goldes zum Baryt zu ermitteln, wurde eine Menge des frisch bereiteten Salzes mit kohlensaurem Ammon zersetzt, wodurch das Gold als entsprechendes Ammon-Doppelsalz in Lösung geht, während der Baryt als kohlensaurer Baryt ungelöst bleibt. Aus dem Filtrat wurde das Gold durch Ansäuern mit Schwefelsäure gefällt. Der kohlensaure Baryt wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und in schwefelsauren

Baryt übergeführt. Eine zweite Menge wurde zur Ermittelung des Verhältnisses zwischen Baryt und schwefliger Säure ganz ebenso mit kohlensaurem Ammon zersetzt. Der abgeschiedene kohlensaure Baryt wurde nach geschehener Lösung in Chlorwasserstoffsäure als schwefelsaurer Baryt gefällt. In der durch kohlensaures Ammon entstandenen Lösung wurde die schweflige Säure auf ganz gleiche Weise mit Chamäleon oxydirt und als schwefelsaurer Baryt gefällt. Die Zusammensetzung des Salzes ist:

$$AuO,SO_2 + 3(BaO,SO_2) \ (+ aq.?)$$

Dieses Barytsalz wurde nun zum Ausgangspuncte bei der Reindarstellung der Doppelsalze mit den Alkalien gewählt, indem dasselbe einfach durch kohlensaures Alkali zersetzt wurde. Fügt man nämlich zu dem gut ausgewaschenen, noch feuchten Barytsalz eine Lösung von kohlensaurem Natron, so verschwindet die rothe Farbe; Baryt und Natron wechseln ihre Plätze, und das Natron-Goldsalz geht in Lösung, während kohlensaurer Baryt gefällt wird. Bei dieser Zersetzung muss man sehr vorsichtig verfahren, da die Umsetzung nicht augenblicklich erfolgt, so dass man Gefahr läuft, kohlensaures Natron im Ueberschuss hinzuzufügen. Es wurde deshalb nur so viel kohlensaures Natron angewandt, dass auch nach mehrstündigem Stehen der Niederschlag noch eine schwach röthliche Färbung behielt. Aus der entstandenen Lösung konnte durch Eindampfen in der Wärme bei Luftzutritt das Salz nicht erhalten werden, da alsbald Zersetzung eintrat; ausserdem war dieser Weg schon deshalb zu verwerfen, weil der schwefligsaure Goldoxydul-Baryt in Wasser nicht ganz unlöslich ist, so dass sich etwas unzersetztes Barytsalz dem Natronsalz beimengen würde. Verf. zog demnach vor, mit Alkohol zu fällen. Schon bei geringem Zusatz von Alkohol wurden die geringen Beimengungen des Barytsalzes gefällt, welche durch Filtriren entfernt wurden, alsdann entstand erst durch Zusatz von viel Alkohol ein lockerer Niederschlag, welcher nun reines schwefligsaures Goldoxydul-Natron war. Frisch durch Alkohol gefällt hat es eine hellorangerothe Farbe. Nachdem der Alkohol durch Auspressen zwischen Fliesspapier möglichst entfernt war, wurde das Salz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wobei es eine etwas dunklere Farbe annahm. Die Analyse des so getrockneten Salzes gab folgende Formel: $AuO,SO_2 + 3(NaO,SO_2) + 3$ aq.

Himly giebt dem Salze 5 Aeq. Wasser, was vielleicht durch eine andere Darstellungsweise bedingt ist. Als von der wässerigen Lösung des reinen Salzes ein Tropfen unter dem Mikroskop der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, entstanden anfangs nur feine vollkommen farblose Krystallblättchen, welche bei fortschreitender Verdunstung des Wassers allmälig in die purpurrothen Nadeln übergingen. Es scheint demnach für das Salz noch eine andere Krystallform zu geben, welche reicher an Wasser ist. Das Salz löst sich in weniger, als gleichen Theilen Wasser. Durch Zutritt der atmosphärischen Luft tritt selbst bei dem getrockneten Salze allmälig Zersetzung ein, ungleich schneller jedoch in einer wässerigen Lösung des Salzes. Die stärkeren anorganischen Säuren fällen unter Entwicklung von schwefliger Säure alles Gold, während organische Säuren, selbst Essigsäure, das Gold nur unvollständig abscheiden. Oxalsäure übt in der alkalisch gemachten Lösung des Salzes keine Wirkung, und selbst bei Zusatz von überschüssiger Oxalsäure wird das Gold nur theilweise gefällt. Schwefelwasserstoff zu der neutralen Lösung gesetzt, bewirkt keine Fällung, säuert man darauf mit Chlorwasserstoffsäure an, so wird das Gold als Schwefelgold gefällt. Gegen Metallsalze verhält sich das Natronsalz folgendermassen: Die Salze von Kalk, Strontian, Magnesia, Thonerde, Zink, Kupfer, Kobalt, Nickel bewirken keine Fällung. Barytsalze geben den oben ausführlich besprochenen Niederschlag von schwefligsaurem Goldoxydul-Baryt. Silbersalze bewirken erst einen weissen Niederschlag, der aber sogleich gelb wird.

Bleisalze geben einen fast völlig weissen Niederschlag, der sich aber

schnell roth färbt (wahrscheinlich erst durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs). Schon Himly beobachtete diese Reactionen mit Silber- und Bleisalzen, erwähnt aber nicht die Aenderung der Farbe. Eisenoxydulsalze bewirken weder die Fällung eines Goldsalzes, noch eine Abscheidung von Gold. Zinnchlorid giebt einen schmutzig gelben Niederschlag. Salpetersaures Quecksilberoxydul scheidet Goldoxydul ab.

Das *schwefligsaure Goldoxydul-Kali* lässt sich auf ganz gleiche Weise aus dem Barytsalze darstellen. Es ist in Wasser noch leichter löslich, als das Natronsalz. Alkohol fällt es aus seiner wässerigen Lösung nur bei sehr allmäligem Zusatz krystallinisch in feinen weissen Nadeln, welche beim Trocknen eine gelbliche Farbe annehmen, bei etwas schnellerem Zusatz aber als eine schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit. Das *schwefligsaure Goldoxydyl-Ammoniak* verhält sich ganz wie das Kalisalz.

(Promotionsschrift. Rostock. 1869.)

Ueber Catechu, Catechusäure und Catechugerbsäure. Von J. Loewe. — 1. *Catechusäure.* Catechupulver wurde mit Wasser ausgekocht und die Lösung einige Tage stehen gelassen. Die dadurch abgeschiedenen Krystalle wurden in mit Essigsäure angesäuertem Wasser gelöst, mit essigsaurem Blei die Lösung gefällt, das Filtrat vom Niederschlage mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und dann an einem dunkeln Orte zur Krystallisation stehen gelassen. Die so erhaltenen Krystalle waren weiss, unter dem Mikroskop waren concentrisch gruppirte Nadeln zu erkennen. Sie hatten die Zusammensetzung $C_{32}H_{14}O_{12} + aq$. Dieses eine Molecül Wasser verliert die Catechusäure bei 100—160°, höher erhitzt zersetzt sie sich. Die reine Catechusäure löst sich in Alkalien farblos, bald wird die Lösung gelb. Durch Essigsäure wieder heller gefärbt, giebt diese Lösung mit Leim eine Fällung. Eisenchlorid färbt die Catechusäure chromgrün, später entsteht ein brauner Niederschlag. Essigsaures Natron färbt mit Eisenchlorid zuerst indigblau. Sublimat erzeugt in der Lösung der Catechusäure eine weisse, in Salzsäure lösliche Trübung. Essigsaures Kupfer fällt braune Flocken. Essigsaures Zink, Ferro- und Ferricyankalium, Leim, Alkaloide, Brechweinstein fällen nichts. Salpetersaures Silber wird zersetzt unter Abscheidung von Silber. Kaliumbichromat giebt einen rothbraunen Niederschlag, essigsaures Blei einen gelben. An der Luft bräunen sich die Lösungen von Catechusäure und werden dann durch Leim gefällt. — Mit Säuren gekocht scheidet sich ein zimmtbraunes Pulver aus der Catechusäure ab, das Catechuretin. Ueber Schwefelsäure getrocknet ist dieses: $C_{28}H_{12}O_{10}$. Im Filtrat von Catechuretin war kein Zucker, aber Catechugerbsäure (durch Leim) nachzuweisen.

2. *Catechugerbsäure.* Der Verdampfungsrückstand von dem wässerigen Auszuge des Catechu wurde mit Weingeist erschöpft. Der darin unlösliche Theil sei A. Die weingeistige Lösung wurde mit Schwefelsäure von Kalk und nachher mit kohlensaurem Blei und schliesslich mit Schwefelwasserstoff vollständig gereinigt. Die weingeistige Lösung gab, nachdem sie bis zur Syrupsdicke abgedunstet war, mit Wasser braune Flocken, die wässerige Lösung wurde dann mit eingedampft, der Rückstand im Weingeist gelöst und mit Aether ein Niederschlag B hervorgebracht. Aus dem Filtrat von B wurde die Catechugerbsäure rein dargestellt, indem man es verdampfte, mit Wasser befeuchtete und von der auskrystallisirten Katechusäure abfiltrirte, diese wässerige Lösung aber durch wiederholtes Schütteln mit Aether von Catechin befreite, letzteres ging in den Aether, die wässerige Flüssigkeit gab beim Verdunsten die Catechugerbsäure. Diese ist eine gummiartige, leicht zerreibliche Masse, die leicht löslich ist in Wasser, unlöslich in Aether, schwer löslich in einem Gemisch von Aether und Alkohol. Leim, Brechweinstein, Alkaloide, Eisenchlorid für sich und mit essigsaurem Natron, essigsaures Kupfer und essigsaures Zink geben sofort Niederschläge. Salpetersaures Silber wird reducirt. Kaliumbichromat fällt braunroth, salpetersaures Quecksilberoxydul weiss, Platinchlorid gelb, Goldchlorid braun (nach

einiger Zeit metallisches Gold). Salzsäure bewirkt die Abscheidung von gelben Flocken, Schwefelsäure verharzt das Pulver, giebt aber, wenn die Säure Wasser anzieht, ein gelbes Pulver. — Aetzende Alkalien färben die Lösung braun, durch Essigsäure wird die Lösung wieder heller, sie giebt dann mit essigsaurem Blei eine Fällung, die sich rasch bräunt. Ammoniak löst die Säure auf, die Lösung verdampft über Schwefelsäure zu einer firnissartigen Masse, die sich in Wasser löst, durch Essigsäure gefällt, durch Leim aber nicht verändert wird. — Für sich erhitzt schmilzt die Catechugerbsäure, giebt Wasser und dann ein gelbes Liquidum, das zu kleinen Prismen erstarrt (Brenzcatechin?). Die Formel der Catechugerbsäure ist $C_{30}H_{14}O_{12}$. Kocht man die Catechugerbsäure mit Wasser, das 2 Proc. Schwefelsäure enthält, so scheidet sich ein harziger brauner Körper ab, der mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst beim Eindampfen eine gummiartige Masse von der Zusammensetzung $C_{26}H_{12}O_{10}$ [1]) liefert. — Thierische Haut kann Catechugerbsäure absorbiren.

In dem bei der Darstellung der Catechugerbsäure erhaltenen Niederschlage B erkannte der Verf. zwei Substanzen $C_{28}H_{12}O_{12}$ und $C_{28}H_{14}O_{12}$, die in ihren Eigenschaften mit der von Svanberg beschriebenen Rubin- und Japoninsäure übereinstimmten. Ueber das Verhältniss dieser Körper zur Catechusäure behält sich Verf. Näheres vor.

Der zuerst gebliebene, in Weingeist nicht lösliche Rückstand löst sich zum Theil in schwefelsäurehaltigem Weingeist. Aus dieser Lösung wurde die Schwefelsäure durch kohlensaures Blei, das Blei durch Schwefelwasserstoff fortgeschafft und das Filtrat dann zur Trockne verdampft. Von dem hier bleibenden Rückstand löste sich nur ein Theil in Wasser beim Kochen, der nicht gelöste Theil wurde in Weingeist gelöst und der Rückstand, der bei dem Verdampfen des Weingeistes blieb, hatte die Zusammensetzung $C_{26}H_{10}O_{10} + aq$. Verf. nennt diesen Körper Mimotannihydroretin. Die wässerige Lösung schied beim Kochen braune Flocken ab, die ebenfalls in Weingeist gelöst wurden. Hier besass der Rückstand beim Verdampfen die Zusammensetzung $C_{28}H_{12}O_{12}$ (Mimotannirctin).

Schliesslich bestätigt der Verf. die Beobachtung von Runge, dass man nach Schütteln einer wässerigen Catechusäure mit Aether, und nach Verdunsten des Aethers gelbe Körper einer Base bekommt, die mit Gerbsäure verbunden ist. (J. pract. Chem. 105, 32, 75.)

Ueber das Betaïn, eine im Safte der Zuckerrüben (Beta vulgaris) vorkommende Pflanzenbase. Von C. Scheibler. — Verf. hat die Base sowohl aus frisch-gepresstem Rübensafte, als besonders auch in grösseren Mengen aus Melasse dargestellt und dabei folgende Methode angewandt: Frisch gepresster Rübensaft wird stark mit Salzsäure angesäuert, mit einer Lösung von phosphowolframsaurem Natron in geringer Menge versetzt und der entstehende Niederschlag, der coagulirtes Eiweiss, Farbstoffe, Rübenfasern und eine geringe Menge der Base enthält, ohne Zeitverlust sogleich mittelst eines Faltenfilters entfernt. Dem Filtrate setzt man dann eine neue Menge des Fällungsmittels zu und lässt 8—10 Tage stehen. Es scheidet sich an den Gefässwänden und am Boden allmälig ein krystallinischer Niederschlag ab, von dem man, wenn die Ausscheidung nicht mehr zunimmt, die Flüssigkeit entfernt. Den Niederschlag spühlt man mit wenig Wasser ab und behandelt ihn mit Kalkmilch, wodurch unlöslicher phosphowolframsaurer Kalk entsteht, während das Betaïn in Lösung geht. Diese wird abfiltrirt, der Rückstand ausgewaschen und aus dem Filtrate der gelöste Kalk durch Kohlensäure entfernt. Beim Abdampfen der kalkfreien Lösung

---

1) Der Verf. glaubt, dass dieser Körper $C_{26}H_{12}O_{10}$ aus Catechugerbsäure $C_{30}H_{14}O_{12}$ durch Austritt von Kohlensäure und Wasser entstanden sei. Er giebt aber nicht an, wie man die Differenz in der Zusammensetzung $C_4H_2O_2$ in Wasser und Kohlensäure zertheilen kann. Brb.

erhält man alsdann das unreine Betaïn, welches beim Umkrystallisiren aus starkem Alkohol, worin eine flockige Verbindung und mitgefällte Kalisalze ungelöst bleiben, in Krystallen erhalten wird, die sich mit Thierkohle leicht vollkommen reinigen lassen. Verwendet man Melasse zur Darstellung des Betaïns, so versetzt man die mit etwa 2 Volumtheilen Wasser verdünnte und stark mit Salzsäure angesäuerte Lösung derselben zunächst mit einer nur geringen Menge des Fällungsmittels, wodurch man einen ersten Niederschlag erhält, der hauptsächlich Farbstoffe und Unreinigkeiten enthält und zu beseitigen ist. Das Filtrat hiervon liefert dann beim völligen Ausfällen einen zweiten reineren Niederschlag, mit dem man verfährt, wie vorhin beim Rübensafte angegeben wurde.

Die zu diesen Fällungen erforderliche phosphowolframsaure Natronlösung erhält man durch Auflösen des sogenannten zweifachwolframsauren Natrons in gewöhnlicher Phosphorsäure, was unter Wärmeentwicklung erfolgt, und Versetzen der Lösung mit Salzsäure, wodurch eine Fällung entsteht, von der man die klare Lösung, welche das zu benutzende Fällungsmittel ist, abgiesst.

Das Betaïn krystallisirt aus starkem Alkohol in grossen, schön glänzenden Krystallen, die Krystallwasser enthalten und an der Luft bald zu einem farblosen Syrup zerfliessen. Bei 100° C., sowie beim Stehen über Schwefelsäure verwittern die Krystalle, wobei sie alles Wasser verlieren. In Wasser ist das Betaïn $C_5H_{11}NO_2 + H_2O$ ungemein leicht löslich; die bei 25° C. gesättigte Lösung zeigte ein spec. Gew. = 1,1177 und einen Gehalt an wasserfreier Base von 61,8 Proc.[1] Diese gesättigte Lösung übte auf den polarisirten Lichtstrahl keine Wirkung aus. Das Betaïn reagirt nicht auf Pflanzenfarben, ist geruchlos und schmeckt süsslich kühlend. Beim Erhitzen bläht es sich auf, entwickelt zuerst den Geruch nach Trimethylamin, dann den nach verbrennendem Zucker und hinterlässt zuletzt eine voluminöse, schwer aber vollständig verbrennende Kohle.

Das salzsaure Salz: $C_5H_{11}NO_2,HCl$ und ebenso das schwefelsaure Salz bilden prachtvoll krystallisirende luftbeständige Krystalle; das salpetersaure Betaïn krystallisirt in zerfliesslichen Nadeln. Die Chlorgold-Verbindung $C_5H_{11}NO_2,HCl,AuCl_3$ krystallisirt in schönen dünnen Nadeln oder Plättchen, die in kaltem Wasser schwer, in heissem dagegen leicht löslich sind. Mit Platinchlorid bildet das salzsaure Betaïn zwei Verbindungen, die sich vielleicht nur durch einen Gehalt an Krystallwasser unterscheiden. Auch die Chloride des Quecksilbers, Cadmiums und Zinks geben gutkrystallisirende Doppelsalze.

Versuche, das Betaïn mittelst Chromsäure zu oxydiren, führten zu keinem Resultat, es wird von diesem Oxydationsmittel nicht im Geringsten angegriffen oder verändert. Ebenso wenig zeigte concentrirte Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127° C.) beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 200—210° C. eine Einwirkung auf Betaïn, bei 220° C. zersprangen stets die Röhren. Kocht man das Betaïn mit Kalihydrat und wenig Wasser, so zerlegt es sich in verschiedene Basen, von welchen Verf. mit Bestimmtheit bis jetzt zwei ihrer Zusammensetzung nach ermittelt hat. Die Zerlegung geht unter Aufschäumen vor sich, wobei Trimethylamin überdestillirt. Sobald die Masse ruhig kocht und die Trimethylaminentwicklung aufhört, lässt man erkalten, verdünnt mit Wasser, übersättigt mit Salzsäure, dampft zur Trockne und zieht die rückständige, farblose Salzmasse mit kochendem absoluten Alkohol aus. Die salzsauren Salze der entstandenen nicht flüchtigen Basen gehen in Lösung und werden nach Entfernung des Alkohols für sich gewonnen. Man löst dieselben nochmals in absolutem Alkohol, um etwas Chlorkalium zu entfernen. Beim Ausfällen ihrer Lösung mit

1) Eine Zuckerlösung von diesem spec. Gew. würde bei genannter Temperatur nur 27,2 Proc. Zucker enthalten, das Betain ist also bedeutend (um mehr als das Doppelte) specifisch leichter als Zucker.

Goldchlorid entsteht ein in der Kälte schwerlösliches, schön krystallisirendes Goldsalz $C_8H_{17}NO_5,HCl,AuCl_3$, welches sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren und rein darstellen lässt. Aus den Mutterlaugen krystallisirt beim Verdunsten über Schwefelsäure ein anderes, leichter lösliches, Krystallwasser enthaltendes Salz in grossen Krystallen, die über Schwefelsäure verwittern; Verf. hat letzteres noch nicht in binreichender Menge und nicht genügend rein erhalten, um es untersuchen zu können.

Das Betaïn ist isomer oder polymer mit einem trimethylirten Glycolamid, mit dem Butalanin, dem Lactamethan u. s. w., sowie auch mit dem in neuester Zeit von Liebreich dargestellten Oxyneurin. Mit letzterem hat es in vielen Beziehungen grosse Aehnlichkeit, obgleich es nicht wahrscheinlich ist, dass es mit demselben identisch ist.

(Deut chem. G. Berlin, 1869, 292.)

Zur Analyse der Gold- und Platinsalze organischer Basen. Von C. Scheibler. — Wird eine abgewogene Menge des Gold- und Platinsalzes in Wasser gelöst oder bei schwer löslichen Verbindungen nur darin vertheilt und mit metallischem Magnesium in Berührung gebracht, so wird das Gold oder Platin im metallischen Zustande unter Wasserstoffentwicklung gefällt. Man fällt in der Kälte, oder bei schwerlöslichen Salzen auf dem Wasserbade; man kann auch die Flüssigkeit ansäuern, jedoch mit einer Säure, die nicht Salzsäure sein darf, falls man neben dem Metall noch eine Chlorbestimmung vornehmen will. Zur Abscheidung der Metalle verwendet man am besten das im Handel vorkommende bandförmige Magnesium, welches hinreichend rein ist. Die gefällten Metalle wäscht man zuletzt noch mit Säure, ohne diese zum Filtrat laufen zu lassen.

(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 295.)

Vorläufige Notiz über das Vorkommen einer mit der Asparaginsäure homologen neuen Säure in den Melassen der Rübenzuckerfabriken. Von C. Scheibler. — Die vom Verf. benutzte Methode zur Abscheidung der Asparaginsäure aus Melasse beruht darauf, dass das in wässriger Lösung mittelst basisch-essigsaurem Blei gefällte basisch-asparaginsaure Blei in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist, durch Alkohol aber aus der Lösung gefällt wird. Giesst man daher die Lösung der Melasse unter Umrühren in eine im Ueberschuss vorhandene Lösung von basisch essigsaurem Blei, filtrirt den aus Chlorblei, schwefelsaurem Blei und verschiedenen organisch sauren Bleisalzen bestehenden Niederschlag ab und versetzt das Filtrat mit starkem Alkohol in genügender Menge, so erhält man einen voluminös-flockigen Niederschlag, der rasch etwas körnig wird und zusammenschrumpft. Man lässt denselben absitzen, decantirt, wäscht einmal mit Weingeist, dann ein- oder zweimal mit Wasser, vertheilt ihn in Wasser und zerlegt mit Schwefelwasserstoff. Das kochend vom Schwefelblei getrennte Filtrat liefert beim Eindampfen nach einigen Tagen rohe Asparaginsäure, die man durch Ausbreiten auf porösen Steinen oder Thonplatten von der Mutterlauge befreit, dann mit Alkohol auskocht und schliesslich mit Thierkohle reinigt. Die so in den beiden letzten Jahren gewonnene Säure zeigte in allen äusseren Eigenschaften, dem optischen Verhalten u. s. w. eine so vollständige Uebereinstimmung mit der früher (1865/66) erhaltenen, sowie mit einer aus käuflichem Asparagin dargestellten, dass Verf. Anfangs an der Identität beider nicht zweifelte, bis wiederholte Analysen zeigten, dass die Säure aus Melassen der Jahre 1867 und 68 eine procentische Zusammensetzung hat, welche zu der Formel der nächst höheren Homologen der Asparaginsäure: $C_5H_9NO_4$ führt.

(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 296.)

Ueber die Dicarbonsäure des Schwefels. Von V. Meyer. — Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther (welcher ja als die Chlorver-

bindung des äthylirten Carboxyls zu betrachten ist) auf eine alkoholische Lösung von Natriumsulfid werden die beiden Na-Atome des letzteren durch die Gruppe $COOC_2H_5$ ersetzt und man erhält den Aethyläther der Dicarbonsäure des Schwefels:

$$SNa_2 + 2\binom{Cl}{COOC_2H_5} = 2\,NaCl + S\begin{matrix}COOC_2H_5\\ \\COOC_2H_5\end{matrix}$$

welche Verf. als Dicarbothionsäure bezeichnet. Die Reaction verläuft in 2 Phasen; zuerst wird nur ein Theil des angewandten Chlorkohlensäureäthers zersetzt und höchst wahrscheinlich das Salz $CO.SNa.OC_2H_5$ (äthylmonosulfocarbonsaures Natron gebildet, welches sich mit einem zweiten Molekül Chlorkohlensäureäther in den Aether der zweibasischen Säure umsetzt.

Der Dicarbothionsäure-Aethyläther wird aus der alkoholischen Lösung abgeschieden, indem man Wasser hinzufügt, ohne von dem ausgeschiedenen Kochsalz abzugiessen. Er bildet ein farbloses Oel von nicht sehr starkem Geruche, das bei ungefähr 180° siedet; ein geringer Theil scheint jedoch bei der Destillation Zersetzung zu erleiden, es hinterbleibt ein unbedeutender kohliger Rückstand und das Destillat riecht schwach nach Schwefeläthyl. Salze der neuen Säure konnte man nicht darstellen; mit Barytwasser und alkoholischer Kalilösung liefert der Aether Barium- und Kaliumcarbonat, während die Flüssigkeit den durchdringenden Knoblauchgeruch des Schwefeläthyls annimmt; demnach ist die Zersetzung durch Alkalien wahrscheinlich folgende: $CO.OC_2H_5.S.CO.OC_2H_5 = 2CO_2 + C_2H_5.S.C_2H_5$.

(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 297.)

Zur Kenntniss der molecularen Verbindungen. Von H. Wichelhaus. — Pikrinsäure-Naphtalin $C_6H_2(NO_2)_3OH.C_{10}H_8$ wird durch Brom in der Kälte nicht verändert; erwärmt man aber mit 1 Mol. Brom unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, so verschwindet die Farbe des Broms, indem viel Bromwasserstoff entsteht. Das Product wurde nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs aus Chloroform umkrystallisirt und leicht rein erhalten. Es sind lange, glänzende gelbe Nadeln, die dem Pikrinsäure-Naphtalin im Aeusseren ähnlich sehen, die bei 133° schmelzen, ohne sich sichtlich zu verändern, beim Abkühlen wieder erstarren und die bei der Analyse eine der Formel: $C_6H_2(NO_2)_3OH.C_{10}H_7Br$ entsprechende Zusammensetzung zeigten. Diese Verbindung entsteht auch durch Erhitzen von Pikrinsäure mit Bromnaphtalin.

(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 305.)

Ueber eine neue allgemeine Bildungsweise der Nitrile. Von L. Henry. — *Oxamid.* In einer kleinen Retorte wurde ein inniges Gemenge von Oxamid und Phosphorpentasulfid langsam erhitzt, auf 5 Molecüle des ersteren wurden 2 des letzteren genommen. Die Masse schwärzt sich bald, ohne indessen zu schmelzen, es bildet sich ein geringes orangegelbes Sublimat (wohl ein Sulfhydrat des Cyans, wie sie von Gay-Lussac und Wöhler entdeckt wurden), und es entwickeln sich reichliche Mengen von Gas. Dieses Gas ist ein Gemisch von Schwefelwasserstoff und Cyan, es brennt mit blauer Flamme wie Schwefelwasserstoff, zeigt aber dabei an den Rändern die für Cyan characteristische röthliche Färbung. Durch Absorbirenlassen in Aetznatronlauge war es leicht, bedeutende Mengen Cyannatrium nachzuweisen. (Deut. chem. G. Berlin, 1869, 305.)

Ueber Parachlortoluidin. Von L. Henry und B. Radziszewski. — Das Parachlornitrotoluol, $C_7H_6Cl(NO_2)$, das durch directe Nitrirung des Parachlortoluols mit rauchender Salpetersäure erhalten worden war, wurde auf die gewöhnliche Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt. Es wurde so ein Doppelsalz erhalten, das der Formel $SnCl_2 + 2(C_7H_6ClNH_2,HCl$, ent-

sprach. Das Zinn wurde in wässeriger Lösung durch einen anhaltenden Strom Schwefelwasserstoff gefällt und unter Einleiten von Schwefelwasserstoff während des Eindampfens der Flüssigkeit die Chlorwasserstoffverbindung des Parachlortoluidins erhalten: $C_7H_6ClNH_2,HCl$. Aus der Lösung dieses Salzes fällt beim Hinzufügen von Aetznatron die neue Base im freien Zustande heraus. Sie wurde durch Desillation im Wasserdampfstrom gereinigt. Das so erhaltene Parachlortoluidin $C_7H_6ClNH_2$ bildet eine ölige, farblose, stark brechende, dem gewöhnlichen Toluidin ähnlich riechende Flüssigkeit. Sein spec. Gewicht bei + 18° ist 1,175. Es siedet ohne Zersetzung bei 236° (nicht corrig.). In Berührung mit Luft färbt es sich schnell. Die Salzsäureverbindung bildet sehr leichte, perlmutterglänzende Blättchen und lässt sich durch Sublimation reinigen. Das Doppelsalz, mit Zinnchlorür besteht ebenfalls aus perlmutterglänzenden Blättchen oder Flitterchen, ist in Alkohol löslich und krystallisirt daraus beim freiwilligen Verdunsten in kleinen glänzenden Nadeln. Das Sulfat ist in Wasser sehr wenig löslich. Das Nitrat krystallisirt in dünnen, durchscheinenden, vollkommen weissen Blättchen. Gelinde erwärmt, färbt es sich schön rosa.
(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 308.)

Ueber Wismuthsilber. Von C. W. Kayser. — Erstarrt geschmolzenes Wismuth, so tritt, da festes Metall spec. leichter ist, als flüssiges, die bekannte Erscheinung ein, dass ein Theil des im Innern noch flüssigen Metalles durch die Oberfläche getrieben wird. Andere Metallbeimengungen verhindern die Krystallisation des Wismuth und so auch die Ausdehnung desselben beim Erkalten, jedoch wirken die einzelnen Metallen hierbei sehr verschieden; ein Bleigehalt von 10 Proc. im Wismuth verhindert die Ausdehnung fast ganz. Diesem entgegengesetzt verhält sich die Legirung von Wismuth und Silber. Ein zufällig beim Silberabtreiben erstarrtes, nicht völlig abgetriebenes Blicksilber, bestehend aus Bi — 56,1 Ag — 43,5, zeigte auf der Oberfläche eine grosse Zahl, 5—10 Mm. grosser Wismuthkugeln, bestehend aus Bi — 97,6 Ag — 2,355. Bei steigendem Silbergehalt, 60, 70 und 80 Proc., wobei dieselbe Erscheinung sich noch zeigte, enthielten die ausgetriebenen Wismuthkugeln fast übereinstimmend 2,5 Proc. Silber.
(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 309.)

Ueber krystallisirte Phosphorsäure. Von G. Krämer. — Wird einer Phosphorsäurelösung, deren Wassergehalt durch Bestimmung des spec. Gewichts bekannt ist, so viel Wasser durch Verdampfen entzogen, dass die Säure genau die Zusammensetzung hat, die der Formel H_3PO_4 entspricht, so erstarrt sie beim Erkalten zu sehr schönen, durchsichtigen, prismatischen Krystallen. (Deut. chem. G. Berlin, 1869, 310.)

Ueber eine dem Kyanäthin homologe Basis. Von Al. G. Bayer. — Wird klein geschnittenes Natrium in eine trockene Retorte gethan und langsam, zuletzt aber im Ueberschuss Acetonitril zufliessen gelassen, während dessen im Wasserbad erwärmt und ein aufsteigendes Kühlrohr mit dem Hals der Retorte verbunden wurde, so erhält man das Kyanmethin $C_6H_9N_3$. (D. Z. N. F. 4, 514.) Nachdem der Ueberschuss von Acetonitril abdestillirt war, war der ganze Inhalt der Retorte in eine feste gelbliche Masse verwandelt, welche gar keine Stücke von Natrium mehr enthielt. Etwa 73 Proc. Acetonitril wurden in die Base verwandelt. Der Inhalt der Retorte gab, in warmem Wasser gelöst und etwas verdampft, eine Menge von Krystallen, welche sich, da noch etwas braun gefärbt, mit Thierkohle entfärben und durch Krystallisiren aus Wasser reinigen liessen. Das Kyanmethin ist von Costa krystallographisch untersucht worden, es bildet monoklinometrische Pyramiden mit rhombischer Basis, die Achse zu derselben in der Macrodiagonaleben geneigt.

Das Kyanmethin löst sich leicht und reichlich in Wasser, deswegen

fällt es aus den Salzlösungen durch Alkali nicht aus; weniger löslich ist es in Alkohol und Aether. Aber aus allen Lösungen krystallisirt es wasserfrei. Diese Basis schmilzt bei 180—181°, und sublimirt dann ohne Zersetzung in feinen weissen Nadeln. Ihr Dampf wirkt stechend und zum Husten reizend; auf die Zunge gebracht hat sie einen Geschmack, dem Chinin vergleichbar. Diese Base zeigt solche Beständigkeit, dass man sie selbst mit Kalihydrat schmelzen kann, ohne sie zu zersetzen. Erhitzt man sie mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf etwa 180°, so zerlegt sie sich theilweise in Ammoniak und Essigsäure. Ebenso aber schwieriger zersetzt sie sich durch rauchende Jodwasserstoffsäure.

Um zu erfahren wie schnell und in welcher Weise rauchende Jodwasserstoffsäure auf Acetonitril wirkt, erhitzte Verf. beide in einer zugeschmolzenen Glasröhre; schon nach 5 Stunden auf 120° erhitzt schied sich viel Jodammonium aus und die Lösung enthielt Essigsäure.

Das *chlorwasserstoffsaure Kyanmethin*, $C_6H_9N_3.HCl$ durch Neutralisation der Basis mit Salzsäure erhalten, bildet schöne weisse büschelförmig gruppirte Nadeln, ist löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, und luftbeständig. Erhitzt man das mit KOH versetzte Salz nach dem Eindampfen zur Trockne, so sublimirt die Basis unzersetzt.

Versetzt man eine concentrirte Lösung derselben mit Platinchlorid, so scheidet sich sogleich ein gelbes Krystallpulver aus, welches die *Chlorplatinverbindung* $C_6H_9N_3.HCl.PtCl_2$ des chlorwasserstoffsauren Salzes ist. Dieselbe ist leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer in Aetheralkohol; aus der wässerigen Lösung krystallisirt dieselbe in schönen goldgelben langen Nadeln.

Das *bromwasserstoffsaure Salz* krystallisirt ebenso.

Das *jodwasserstoffsaure Kyanmethin* stellt Krystalle dar, leichter löslich in Alkohol und Wasser, als das salzsaure. Erhitzt man sie trocken, so entweicht zuerst JH, dann J, und ölige Producte, bis sie sich gänzlich zersetzt.

Das *salpetersaure Salz* $C_6H_9N_3.NO_3H$ durch Neutralisiren von Kyanmethin mit einer verdünnten Salpetersäure erhalten, stellt nach dem Umkrystallisiren ein neutrales Salz dar, ausgezeichnet krystallisirt, in büschelförmigen, oben schief zugespitzten Nadeln von brillantem Glanz, die schwerer löslich in kaltem Wasser sind. Bei etwa 200° zersetzt es sich ohne vorher zu schmelzen unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes; dabei macht sich ein starker Geruch nach Acetamid bemerkbar, welches sich verdichtet und die bekannten nadelförmigen Krystalle darstellt.

Das *neutrale schwefelsaure Salz* $(C_6H_9N_3)_2SO_4H_2$ krystallisirt aus der wässerigen Lösung sehr schwer. Durch überschüssige Schwefelsäure erhielt Verf. ein *saures Salz* mit zwei Mol. Schwefelsäure: $C_6H_9N_3(SO_4H_2)_2$ beim Verdampfen unter der Luftpumpe, in schönen gelblich gefärbten, sehr zerfliesslichen und sauer reagirenden Krystallen.

Das *neutrale oxalsaure* Salz $(C_6H_9N_3)_2C_2O_4H_2 + 2H_2O$, krystallisirt in weissen Nadeln mit rhombischer Base; die bei 100° ihr Wasser abgeben. Erhitzt man das Salz auf 222°, so schmilzt es unter starker Gas- und Wasserentwicklung; die Temperatur sinkt fortwährend, während ein krystallinisches Sublimat erscheint. Dieses wurde als identisch mit Kyanmethin sowohl durch den Platingehalt der betreffenden Verbindung, als Krystallisation und Schmelzpunct erwiesen. Durch Neutralisation mit Essigsäure und Citronensäure erhielt Verf. die betreffenden Salze, welche aber wegen ihrer Schwerkrystallisirbarkeit nicht rein zu erhalten sind. Das *essigsaure* Salz, so wie das essigsaure Kyanäthin Kolbe's verlieren beim Eindampfen Essigsäure und werden basisch. (Deut. chem. G. Berlin, 1869, 319.)

Berichtigung. Durch ein Versehen hat sich in Wroblewsky's Abhandlung in dieser Zeitschrift (N. F. 5, 322) Zeile 17 folgender Fehler eingeschlichen: das spec. Gewicht des $C^7H^6ClNH^2$ soll nicht 1,181 bei 20° sein, sondern **1,151 bei 20°**.

Ueber eine neue Säure des Schwefels.

Von P. Schützenberger.

(Compt. rend. 69, 196.)

Schönbein hat beobachtet, dass eine Lösung von schwefliger Säure in Berührung mit Zink nach wenig Augenblicken sich gelb färbt und die Fähigkeit erlangt, Indigo und Lackmus sofort zu entfärben. Schönbein nimmt an, dass unter dem Einfluss von Zink und schwefliger Säure der gebundene Sauerstoff in Ozon übergehe und diesem die Wirkung zuzuschreiben ist. Man kann sich indess leicht davon überzeugen, dass die Entfärbung der Pflanzenfarben nicht von einer Oxydation, sondern von einer Reduction herrührt, denn die Farben kehren zurück, wenn die Lösung mit Luft in Berührung ist. Es muss sich bei der Einwirkung von Zink auf schweflige Säure eine ausserordentlich reducirend wirkende Verbindung bilden. Zahlreiche Versuche, diese Verbindung zu isoliren, führten nicht zu dem gewünschten Resultat, weil die Flüssigkeit immer sehr leicht ihr Entfärbungsvermögen wieder einbüsste. Immer erreichte dieses in wenigen Minuten ein Maximum, nahm dann allmälig und ziemlich rasch ab und gleichzeitig verlor die Lösung ihre gelbe Farbe unter milchiger Abscheidung von Schwefel. Bei diesen Versuchen wurden indess folgende Beobachtungen gemacht:

1. die Bildung von unterschwefligsaurem Zink findet erst nachträglich statt, wenn das Entfärbungsvermögen schon abnimmt;

2. die gelbe reducirende Lösung giebt mit Kupfervitriol sofort in der Kälte einen sehr fein vertheilten rothen Niederschlag, welcher bald aus *Kupferwasserstoff*, bald (bei Ueberschuss von Kupfervitriol) aus einem Gemenge von Kupferwasserstoff und metallischem Kupfer besteht. Der so gefällte Kupferwasserstoff verwandelt sich ziemlich rasch in Schwefelkupfer, indem er ähnlich wie der Schwefelwasserstoff die schweflige Säure reducirt;

3. die gelbe Lösung scheidet aus Silber- und Quecksilbersalzen sofort die Metalle ab;

4. das Entfärbungsvermögen der gelben Lösung, mit übermangansaurem Kali bestimmt, ist $1\frac{1}{2}$ mal so gross, als das der schwefligen Säure vor der Berührung mit dem Zink;

5. während der Auflösung des Zinks entwickelt sich kein Wasserstoff.

Die folgenden Versuche gaben positivere Resultate. Wenn man statt der schwefligen Säure eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsauren Natron mit Zinkspähnen unter Abschluss der Luft und unter Abkühlung zusammenbringt, so wird das Entfärbungsvermögen der Flüssigkeit nicht allein unendlich viel grösser, sondern erhält sich auch viel länger, vorausgesetzt, dass die Luft abgeschlossen bleibt. Das Zink löst sich theilweise, ohne dass die Flüssigkeit sich gelb färbt und ohne Wasserstoffentwicklung. Nach einer halben Stunde

ungefähr ist die Reaction beendigt und es scheidet sich eine reichliche Krystallisation von schwefligsaurem Zink-Natrium ab. Giesst man die Flüssigkeit ab, so bemerkt man, dass die Zinkspähne, welche noch von der Flüssigkeit durchtränkt sind, bei Berührung mit der Luft sich so erhitzen, dass sie Wasserdämpfe abgeben und ein in die Masse eingetauchtes Thermometer auf 55—60° steigt. Auch die abgegossene Flüssigkeit erhitzt sich an der Luft stark, verliert nach einiger Zeit ihre characteristischen Wirkungen und enthält dann neben dem Zink-Natriumdoppelsalz nur noch saures schwefligsaures Natron. — Um eine bestimmte Verbindung zu isoliren, muss man die Lösung (ungefähr $^1/_2$ Liter) in einen 2 Liter grossen Ballon giessen, der zu $^3/_4$ mit concentrirtem Alkohol gefüllt ist und diesen hermetisch verschliessen. Es entsteht sofort ein krystallinischer Niederschlag, der zum grössten Theil aus dem Zink-Natriumdoppelsalz besteht und nur mit einer kleinen Menge der entfärbenden Verbindung gemengt ist. Die letztere bleibt grösstentheils in dem Alkohol gelöst. Lässt man die von dem Niederschlage abgegossene Lösung in einem ganz damit angefüllten und gut verschlossenen Kolben an einem kühlen Orte stehen, so erstarrt sie schon nach wenigen Stunden zu einer aus verfilzten feinen farblosen Nadeln bestehenden Krystallmasse. Diese wird rasch zwischen Leinwand abgepresst und so rasch wie möglich ins Vacuum gebracht, denn in feuchtem Zustande erhitzt sie sich an der Luft sofort. In trocknem Zustande dagegen wirkt Sauerstoff nicht darauf ein. Diese Substanz ist sehr leicht löslich in Wasser, löslich in verdünntem Alkohol, unlöslich in starkem Alkohol. Sie enthält nur wenig Zink (1,5—2 Proc.), von dem man sie leicht durch Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit Zink vollständig befreien kann. Bei der Oxydation an der Luft verwandeln sich die Krystalle ohne Bildung anderer Producte in saures schwefligsaures Natron. Ihre Lösung besitzt alle die oben angegebenen entfärbenden und reducirenden Wirkungen. Beim Erhitzen in einer Röhre entwickeln die im Vacuum getrockneten Krystalle etwas Wasser, Schwefel, schweflige Säure und hinterlassen einen Rückstand von schwefelsaurem Natron und Schwefelnatrium. Sie sind das Natronsalz einer eigenthümlichen Säure. Ihre Zusammensetzung ist nach der älteren Schreibweise durch die Formel S_2O_3HNaO, nach der neueren durch die Formel $\left.\begin{matrix}SOH\\Na\end{matrix}\right\}O$ [1]) ausgedrückt.

Die freie Säure, welche viel unbeständiger als ihr Natriumsalz ist, entsteht bei der Einwirkung von Zink auf schweflige Säure nach der Gleichung:

$$(SO_2) + Zn + H_2O = ZnSO_3 + H_2SO_2.$$

Man erhält sie auch, wenn man die Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure übergiesst. Dabei entsteht eine tief orange-

1) Die Säure ist demnach als $H.SO_2.H$, d. i. als schweflige Säure $H.SO_2.HO$ zu betrachten, in der das HO durch H ersetzt ist. F.

gelbe Lösnng von starkem Entfärbungsvermögen, welche sich rasch trübt und unter Abscheidung von Schwefel farblos wird. Der Verf. nennt diese Säure *hydroschweflige Säure* (acide hydrosnlfureux). — Die Bildung des hydroschwefligsauren Natrons findet auch statt, wenn man das Zink durch andere Metalle, wie Eisen, Mangan, ersetzt. Bei allen diesen Versuchen kann man sich leicht davon überzeugen, dass die Bildung von unterschwefligsauren Salzen nur eine secnndäre Erscheinung nnd eine Folge der langsamen nnd freiwilligen Zersetznng des hydroschwefligsanren Salzes ist.

Wenn man sanres schwefligsanres Natron in eine poröse Thonzelle giesst, die Zelle in mit Schwefelsänre angesäuertes Wasser stellt und die Flüssigkeit der Electrolyse unterwirft, indem man den negativen Pol in das saure schwefligsanre Salz eintaucht, so entwickelt sich am positiven Pol Sanerstoff, während am negativen Pol durchans keine Gasentwicklung stattfindet. Die in der Thonzelle befindliche Lösung erlangt die Fähigkeit Pflanzenfarben zn entfärben, indem sie reicher nnd reicher an hydroschwefligsaurem Salz wird.

Um diese Erscheinnng wahrzunehmen, braucht man übrigens nur in dem gewöhnlichen Bnnsen'schen Element die Salpetersäure durch saures schwefligsaures Natron zu ersetzen. Man erhält so eine Säule, welche an Intensität der Bunsen'schen nicht viel nachsteht und welche sich ziemlich lange constant erhält.

Einwirkung von übermangansaurem Kali auf das Cinchonin.

Von E. Caventou und Ed. Willm.

(Compt. rend. 69, 284.)

Fügt man eine gesättigte kalte Lösung von übermangansaurem Kali tropfenweise zu einer gleichfalls kalten und mit Schwefelsäure angesänerten Lösnng von schwefelsaurem Cinchonin, so findet sofort Entfärbnng und Abscheidung von Mangansuperoxyd statt. Die Reaction wurde so lange fortgesetzt, bis das übermangansaure Kali sich erst nach mehreren Minuten entfärbte. Um diesen Punct zu erreichen, muss man ungefähr gleiche Gewichtstheile schwefelsaures Cinchonin und übermangansaures Kali anwenden. Wie sorgfältig man auch abkühlt, immer findet ungefähr in der Mitte der Reaction eine Kohlensänreentwicklung statt, aber es entsteht weder Ammoniak, noch Salpetersäure. Die Hauptproducte der Reaction sind 1. eine indifferente Verbindung, *Cinchotenin*, welche sich sowohl mit Basen, wie mit Säuren vereinigt, ohne damit gut characterisirte Verbindungen zu geben; 2. eine gut krystallisirende Sänre, *Carboxycinchoninsäure* und 3. eine Substanz, welche die Fehling'sche Lösung redncirt. Aber un-

abhängig von diesen Oxydationsproducten haben die Verf. eine eigenthümliche Base von der Zusammensetzung $C_{20}H_{26}N_2O$ erhalten, die sie *Hydrocinchonin* nennen. Sie unterscheidet sich von dem Cinchonin nur dadurch, dass sie 2 Wasserstoffatome mehr enthält. Sie wird nur langsam in der Kälte von übermangansaurem Kali angegriffen und es liegt deshalb die Vermuthung nahe, dass sie schon fertig gebildet in dem Cinchonin und den Chinarinden enthalten ist, aber nur isolirt werden kann, wenn man vorher das Cinchonin durch Oxydation zerstört. Das Hydrocinchonin schmilzt bei 268° (nicht corr.), das Cinchonin bei 257°, es lenkt die Polarisationsebene weniger stark ab als das Cinchonin, ist unlöslich in Wasser. Ein Liter 90 proc. Alkohol löst bei 15° 7,25 Grm., in der Hitze ist es leichter löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen glänzenden Nadeln ab. Es liefert gut krystallisirende, in Wasser lösliche, bitter schmeckende Salze. Das in Salzsäure sehr leicht lösliche Platindoppelsalz $C_{20}H_{26}N_2O, PtH_2Cl_6$ bildet ziemlich grosse glänzende Krystalle.

Cinchotenin. Dieses ist das in grösster Menge auftretende Oxydationsproduct. Es ist nach der Formel $C_{18}H_{20}N_2O_3$ zusammengesetzt und scheidet sich aus siedender wässeriger Lösung in silberweissen, seideartigen Krystallen ab. In kaltem Wasser und in Alkohol, selbst in siedendem, ist es wenig löslich. Es reagirt nahezu neutral und löst sich ebenso leicht in Säuren, wie in Alkalien, nur in concentrirter Kalilauge ist es unlöslich. Aus seiner Lösung in Barytwasser wird es durch Kohlensäure vollständig gefällt. Von übermangansaurem Kali wird es selbst in der Hitze schwierig angegriffen. Es lenkt die Polarisationsebene, wie das Cinchonin, nach links ab, aber schwächer und bildet ein in langen Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz. Mit salpetersaurem Silber erzeugt es einen weissen Niederschlag und reducirt in der Hitze Silber.

Carboxycinchoninsäure. Diese Verbindung ist nach der Formel $C_{21}H_{14}N_2O_4$ zusammengesetzt, sie bildet sich nicht durch blosse Oxydation, sondern durch gleichzeitige Anlagerung von Kohlenstoff. Sie scheint sich erst zu bilden, sobald die Kohlensäureentwicklung energisch ist. Die Ausbeute ist gering. Ihre Bildung erinnert an die Bildung der Benzoësäure durch Oxydation des Benzols (Carius). Die Carboxycinchoninsäure ist ziemlich löslich in Wasser, besonders in heissem und krystallisirt in wasserfreien, harten, glänzenden Prismen. 100 Th. Alkohol lösen in der Kälte ungefähr 1,8 Th., bei Siedhitze etwas mehr als 3 Th. Sie ist zweibasisch und bildet mit den Alkalien und mit Baryt leicht lösliche, schlecht krystallisirende Salze. Das *Barytsalz* ist $C_{21}H_{12}N_2O_4Ba$; das *Kupfersalz* $C_{21}H_{12}N_2O_4Cu$ bildet einen zuerst amorphen und blassgrünen Niederschlag, der rasch krystallinisch und tief blau wird; das *Silbersalz* $C_{21}H_{12}N_2O_4Ag_2$ ist ein sehr beständiger krystallinischer Niederschlag. — Diese Säure löst sich auch in Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. und giebt ein in grossen orangegelben Blättern krystallisirendes, in kaltem Wasser wenig lösliches Platindoppelsalz.

Das dritte Oxydationsproduct, welches die Eigenschaft besitzt in concentrirter Lösung schon in der Kälte die alkalische Kupferlösung zu reduciren, haben die Verf. noch nicht rein darstellen können. Die Verf. wollen diese Versuche fortsetzen nnd sie auch auf das Chinin ausdehnen.

Untersuchungen über die Sulfosäuren des Benzols.

Von A. Ross Garrick.

1. *Brombenzolsulfosäure* C^6H^4Br, SO^2HO. Diese Sänre wurde 1857 von Conper dargestellt, aber nnr sehr nnvollständig untersucht. Man erhält sie leicht durch Anflösen von Mouobrombenzol in schwach rauchender Schwefelsäure. Die ans dem reinen Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bildet eine strahlig krystallinische, an der Luft zerfliessliche Masse, die bei 88° schmilzt. Sie ist sehr ausgezeichnet durch die Krystallisationsfähigkeit und Schönheit ihrer Salze.

Bleisalz $(C^6H^4BrSO^3)^2Pb$. Bildet sehr characteristische, grosse halbkngelige, fast wie Pilze anssehende Aggregate, die in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich sind. Das Salz ist wasserfrei.

Kupfersalz $(C^6H^4BrSO^3)^2Cu + 6H^2O$. Sehr schöne, hellblaue, durchsichtige, monokline Tafeln, leicht löslich in Wasser.

Zinksalz $(C^6H^4BrSO^3)^2Zn + 6H^2O$. Krystallisirt in sehr schön ausgebildeten, farblosen nnd durchsichtigen, triklinen Krystallen.

Baryumsalz $(C^6H^4BrSO^3)^2Ba$. Prachtvolle, silberglänzende, durchsichtige Blättchen. Wasserfrei.

Calciumsalz $(C^6H^4BrSO^3)^2Ca + 2H^2O$. Grosse farblose, an der Luft verwitternde monokline Krystalle.

Kaliumsalz $C^6H^4BrSO^3K$. Krystallisirt ans Wasser in gut ausgebildeten, flachen, rhombischen Krystallen. Leicht löslich in Wasser.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Kaliumsalz Resorcin. Es war das nach den Versnchen von Oppenheim und Vogt mit dem chlorbenzolsulfosauren Kalium vorauszusehen. Die Brombenzolsäure gehört demnach in die Parareihe (1 : 4).

2. *Isobrombenzolsäure* $C^6H^4BrSO^2HO$. Diese Säure entsteht dnrch Einwirkung von Brom auf Benzolsnlfosäure. In der Kälte wirkt Brom sowohl auf die feste Benzolsnlfosäure wie auf ihre concentrirte wässerige Lösnng gar nicht oder nur äusserst langsam ein. Rascher erfolgt die Einwirknng bei 100°, aber man muss das Gemenge von gleichen Mol. beider Substanzen mit oder ohne Wasser mehrere Tage in zugeschmolzenen Röhren erhitzen, bevor die Farbe des Broms verschwindet. Die Reaction ist nicht glatt. Ein Theil der Benzolsulfosäure bleibt unverändert, während ein anderer Theil sich in freie Schwefelsäure und feste krystallisirende Substitutionsproducte des Benzols zersetzt. Das Product der Einwirkung wurde mit Wasser auf

dem Wasserbade bis zur Verflüchtigung aller Bromwasserstoffsäure eingedampft, dann mit kohlensaurem Blei neutralisirt und das Bleisalz durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Dieses Salz diente dann zur Darstellung der anderen Salze und der freien Säure. Alle Salze dieser Säure sind total verschieden von den Salzen der vorigen Säure. Die freie Säure wurde durch längeres Stehen ihrer concentrirten Lösung in festem Zustand erhalten, aber sie ist so zerfliesslich an der Luft, dass ihr Schmelzpunct nicht bestimmt werden konnte.

Bleisalz $(C^6H^4BrSO^3)^2Pb + 3H^2O$. Bildet weisse, körnige Krystalle. In Wasser leichter löslich als das Bleisalz der vorigen Säure.

Zinksalz $(C^6H^4BrSO^3)^2Zn + 6H^2O$. Undeutliche, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Baryumsalz $(C^6H^4BrSO^3)^2Ba + 2H^2O$. Leicht lösliche, strahlig krystallinische Masse.

Calciumsalz $(C^6H^4BrSO^3)^2Ca + H^2O$. Kleine farblose, dicht gruppirte, leicht lösliche Krystalle. Verwittert nicht an der Luft.

Kaliumsalz $C^6H^4BrSO^3K + H^2O$. Ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und krystallisirt in kleinen sternförmigen Gruppen.

Als ich das Kaliumsalz dieser Säure mit überschüssigem Kalihydrat erhitzte und die in Wasser gelöste und angesäuerte Masse mit Aether schüttelte, blieb beim Verdunsten des Aethers ein braun gefärbter Syrup zurück, der nach längerem Stehen Spuren von Krystallisation zeigte. Wahrscheinlich war die Temperatur bei dem Versuch zu hoch gewesen. Es war mir nicht möglich aus diesem Rückstande eine reine Verbindung abzuscheiden. Die concentrirte Lösung desselben gab mit essigsaurem Blei keinen Niederschlag. Brenzcatechin war demnach nicht vorhanden. Eisenchlorid gab in der Lösung die characteristische Reaction des Hydrochinons. Es schied sich in der Kälte ein dunkler Niederschlag ab und beim Erhitzen trat der characteristische stechende Geruch des Chinons auf. Die Isobrombenzolsulfosäure dürfte also der Orthoreihe (1 : 2) angehören. Die Gruppe SO^2HO weist danach dem eintretenden Brom denselben Platz an, wie die Gruppe COHO in der Benzoësäure.

3. *Benzoldisulfosäure* $C^6H^4\begin{cases}SO^2HO\\SO^2HO\end{cases}$. Diese Säure ist bereits von Hofmann und Buckton (Ann. Ch. Pharm. 100, 157) dargestellt, aber nicht näher studirt worden. Ich verfuhr bei der Darstellung genau nach den Angaben dieser Chemiker, erhitzte freie Benzolsulfosäure mit dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure 2 Stunden lang, bereitete dann das Bleisalz und aus diesem die freie Säure. Diese ist eine sehr zerfliessliche krystallinische Masse. Mit der freien Säure wurden dann die folgenden Salze dargestellt.

Bleisalz $C^6H^4(SO^3)^2Pb + 2H^2O$ bildet kleine körnige, in Wasser nicht sehr leicht lösliche Krystalle.

Kupfersalz $C^6H^4(SO^3)^2Cu + 4H^2O$. Kleine blaue, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Verliert das Krystallwasser erst bei 140° vollständig.

Zinksalz $C^6H^4(SO^3)^2Zn + 4H^2O$. Undentliche, dicht gruppirte, nadelförmige Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Baryumsalz $C^6H^4(SO^3)^2Ba + 1\frac{1}{2}H^2O$. Scheidet sich selbst beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in fast amorphen Massen ab.

Calciumsalz $C^6H^4(SO^3)^2Ca + H^2O$. Gleicht dem Baryumsalz, ist ebenfalls kaum krystallinisch, aber in Wasser leichter löslich.

Kaliumsalz $C^6H^4(SO^3K)^2 + \frac{1}{2}H^2O$. Krystallisirt in kleinen, aber gut ausgebildeten, glänzenden, durchsichtigen Krystallen. Leicht löslich in Wasser.

Um Näheres über die relative Stellung der beiden Gruppen SO^2HO zu erfahren, habe ich das Kaliumsalz mit überschüssigem Kalihydrat 2 Stunden auf etwa 230° erhitzt, dann die Masse in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein braun gefärbter, sehr bald krystallinisch erstarrender Rückstand, der aus Resorcin bestand. — Dasselbe war sehr leicht durch einmalige Destillation in absolut reinem Zustande zu erhalten. Es destillirte zwischen 270 und 280° über und schmolz genau bei 104°. Aus Wasser wurde es in grossen, prachtvoll ausgebildeten, durchsichtigen octaëdrischen Krystallen erhalten. Die Ausbeute an Resorcin war nahezu die theoretische und es dürfte demnach die Benzoldisulfosäure das billigste und geeignetste Material zur Darstellung dieses Körpers sein. Die Benzoldisulfosäure gehört also, wie die Brombenzolsulfosäure, zur Parareihe (1 : 4). Ich habe mich davon noch durch einen anderen Versuch überzeugt. Irelan (diese Zeitschr. N. F. 5, 164) hat vor Kurzem durch Erhitzen von brombenzolsulfosaurem Kalium mit Cyankalium ein Dicyanbenzol $C^6H^4(CN)^2$ dargestellt. Derselbe Körper entsteht mit grosser Leichtigkeit und in sehr reichlicher Menge bei der trocknen Destillation eines innigen Gemenges von benzoldisulfosaurem Kalium mit Cyankalium. Durch Kochen mit alkoholischem Kali habe ich daraus Terephtalsäure erhalten.

Diese Versuche wurden auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Fittig ausgeführt.

Göttingen, im August 1869.

Eine neue Methode Fettsäuren in entsprechende Alkohole umzuwandeln.

Von Dr. Alexander Saytzeff.

(Vorläufige Mittheilung.)

Bei der Einwirkung von trockenem Natriumamalgam auf ein Gemenge von Fettsäuren mit ihren entsprechenden Chloranhydriten habe ich die zugehörigen Alkohole bekommen. So giebt z. B. Essigsäure und Acetylchlorid Aethylalkohol. — Auf diese Weise sind von mir bis jetzt Aethyl-, Propyl- und Butyl-alkohol dargestellt worden.

Meine Untersuchungen über die eben beschriebene Umwandlungsweise der Fettsäuren sind fast abgeschlossen, so dass ich die detaillirte Beschreibung derselben in kürzester Zeit folgen lassen werde.

Kasan, $\frac{\text{23. Juli}}{\text{4. August}}$ 1869.

Ueber die Bildung von Anilin aus Brombenzol.

Von H. Hübner und J. Alsberg.

(Vorläufige Mittheilung.)

Um die Frage zu entscheiden, ob alle Wasserstoffatome im Benzol ganz gleichartig gestellt sind, beabsichtigen wir aus dem verschieden gebromten oder gechlorten Benzol Aniliue darzustellen und diese genau zu vergleichen.

Zunächst wurde Brombenzol nitrirt; man erhielt zwei, vielleicht sogar drei Bromnitrobenzole.

1. Das eine *Bromnitrobenzol* krystallisirte in Nadeln, die in Wasser unlöslich sind und bei 125° schmelzen. Diese Verbinduug ist also das von Couper beschriebene Bromnitrobenzol.

2. Neben dieser Verbindung findet sich in der Mutterlauge eine zweite, in sehr langen Nadeln krystallisirende Bromnitroverbindung. Dies Monobrommononitrobenzol schmilzt bei 36—39°. Obgleich die prachtvollen Nadeln dieser Verbindung ganz rein zu sein schienen, gaben sie doch beim Amidiren zwei Bromamidoverbindungen, daher wir diese Verbindung erst genauer prüfen müssen.

Die bei 125° schmelzende Bromnitroverbindung gab mit Zinn und Salzsäure behandelt die in schönen Octaëdern krystallisirende, bei 63—64,5° schmelzende Amidoverbiudung $C_6H_4BrNH_2$.

Diese Amidoverbindung wurde in alkoholischer Lösung anhaltend mit Natrium behandelt. Trotz der sehr heftigen Wasserstoffentwicklung konute der Austausch des Broms durch Wasserstoff nur sehr unvollkommen erreicht werden. Aus dem erhaltenen Basengemisch liess sich eine kleine Menge einer ungefähr beim Kochpunct des Anilins siedenden flüssigen Base abscheiden, die mit Chloracetyl übergossen eine aus ammoniakalischem Wasser in schönen grossen Tafeln krystallisirende Acetylverbindung gab.

Diese Verbindung hatte die Zusammensetzung des Acetanilids, war ziemlich leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol und Aether löslich und schmolz bei 115—116°. Für gewöhnliches Acetanilid wird der Schmelzpunct bei 106° angegeben, den wir für ein, aus oberflächlich gereinigtem Anilin dargestelltes, schön krystallisirtes Acetanilid bestätigen können.

Obgleich es auffällig ist, dass unser Acetanilid höher schmilzt, als das gewöhnliche, da selbst höher schmelzende Beimengungen (Acet-

uromanilid?) einen Schmelzpunct herabzudrücken pflegen, so wollen wir vorläufig doch kein grosses Gewicht auf den Schmelzpunctsunterschied der Acetanilide legen, da das käufliche Anilin möglicherweise unrein ist.

Göttingen, im August 1869.

Thihydrobenzoesäure.

Von H. Hübner und J. Upmann.

(Vorläufige Mittheilung.)

Wird Sulfobenzoësäurechlorid in eine lebhafte Wasserstoffentwicklung, aus Zinn und Salzsäure, eingetragen, so bemerkt man sehr bald die Abscheidung einer weissen Masse. Wird diese Masse abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt und dann in salzsäurehaltigem, kochenden Alkohol gelöst, so scheidet sie sich in kleinen zarten Nadeln beim Erkalten des Alkohols ab. Diese Nadeln haben, nachdem sie gewaschen und bei 130° getrocknet sind, folgende Zusammensetzung: $C_6H_4.SH.COOH$. Diese von uns Thihydrobenzoësäure genannte Säure erscheint unter dem Mikroskop in langen zugespitzten Nadeln. Sie ist in Alkohol schwer löslich, kaum löslich in Wasser. Ihr Schmelzpunct liegt bei 242°.

Wir beabsichtigen diesen Vertreter einer so wenig bekannten Säuregattung einer genauen Untersuchung zu unterziehen.

Göttingen, im August 1869.

Untersuchungen über Vanadium.

Von Henry E. Roscoe.

(Lond. R. Soc. June 17, 1869; Chem. News 20, 37.)

Zweiter Theil. Ueber die Vanadiumchloride und das metallische Vanadin. — Im ersten Theil dieser Untersuchungen (diese Zeitschr. N. F. 4, 417) hat der Verf. erwähnt, dass die Chloride des Vanadiums und vielleicht das Metall selbst sich aus dem Einfach-Stickstoffvanadium würden darstellen lassen, weil dieses die einzige, bis dahin bekannte sauerstofffreie Verbindung des Vanadiums war. Die früher angewandte Methode zur Darstellung dieses Stickstoffvanadiums ist wegen der Heftigkeit der Einwirkung und des in Folge davon unvermeidlichen Verlustes an Material nicht zur Bereitung grösserer Quantitäten geeignet. Leichter erhält man diese Verbindung, wenn man das Ammonium-Metavanadat (NH_4VO_3) hinreichend lange in einem Strom von trocknem Ammoniak zum Weissglühen erhitzt. Man erhält

es gleichfalls durch Erhitzen des Trioxyds oder des Dichlorid im Ammoniakstrom auf Weissglühhitze in einer Platinröhre.

Vanadiumchloride. Der Verf. hat die drei Chloride VCl_4, VCl_3 und VCl_2 dargestellt.

1. *Vanadiumtetrachlorid* VCl_4. Ueber rothglühendes Stickstoffvanadium wurde trocknes Chlorgas geleitet. Die ganze Stickstoffverbindung verflüchtigte sich und eine rothbraune Flüssigkeit destillirte über. Diese wurde durch Destillation zuerst im Chlorstrom und dann im Kohlensäurestrom gereinigt. Dieselbe Verbindung bildet sich neben dem Oxytrichlorid $VOCl_3$, wenn man trocknes Chlorgas über ein Gemenge des Trioxyds und Kohle leitet. Die dunkle Farbe des Rohproductes (s. diese Zeitschr. N. F. 4, 418) rührt von dem beigemengten Tetrachlorid her und wenn man die Dämpfe des Oxytrichlorids zugleich mit trocknem Chlorgas wiederholt über rothglühende Kohlen leitet, so wird aller Sauerstoff entfernt und es entsteht reines Tetrachlorid. Dieses siedet unter 760 Mm. Druck bei 154⁰ (corr.), zersetzt sich aber bei jeder Destillation etwas und hinterlässt einen festen Rückstand von Trichlorid, welcher sich beim Erhitzen in überschüssigem Chlorgas langsam in Tetrachlorid verwandelt. Bei der Dampfdichtebestimmung nach Dumas' Methode bei 219⁰ zersetzte sich ebenfalls ein kleiner Theil und die Dampfdichte wurde in Folge davon etwas zu hoch 99,06 (oder 6,86) anstatt 96,6 (oder 6,69) gefunden. Als man aber die Flüssigkeit in einer kleinen Kugel verflüchtigte und die Dämpfe in einen über den Siedepunct erhitzten Ballon treten liess, fand diese Zersetzung nicht statt und die Dampfdichte wurde bei 205⁰ 96,6 (oder 6,69), bei 215⁰ dagegen 93,3 (oder 6,48) gefunden. Das spec. Gewicht des flüssigen Tetrachlorids ist bei 0⁰ 1,8584. Es erstarrt nicht bei — 18⁰ und verbindet sich weder bei dieser noch bei irgend welcher höheren Temperatur mit mehr Chlor. Nicht allein bei der Destillation, sondern auch schon bei gewöhnlicher Temperatur spaltet es sich in VCl_3 und Cl und sprengt in Folge davon die Röhren, in denen es aufbewahrt wird. Von Wasser wird es sofort zersetzt und man erhält eine blaue Lösung. Diese bleicht Lackmus nicht, leitet man aber die Dämpfe des Chlorids in Wasser, so erhält man eine Flüssigkeit, welche Lackmus entfärbt. — Auf wasserfreien Alkohol und Aether wirkt das Chlorid sehr heftig ein und bildet tief roth gefärbte Flüssigkeiten, mit deren Untersuchung der Verf. beschäftigt ist. — Es verbindet sich nicht mit Brom, wenn es damit in zugeschmolzenen Röhren erhitzt wird, sondern scheidet im Gegentheil dabei Trichlorid ab.

2. *Vanadiumtrichlorid* VCl_3. Dieses ist ein fester Körper, der in pfirsichblüthrothen Tafeln krystallisirt, die viel Aehnlichkeit mit dem krystallisirten Chromchlorid zeigen. Es ist nicht flüchtig im Wasserstoffstrom und verwandelt sich beim Erhitzen an der Luft unter Erglühen in das Pentoxyd. Beim Erhitzen im Wasserstoff verliert es zuerst 1 Atom Chlor und geht in Dichlorid über, später bei höherer Temperatur giebt es alles Chlor ab und hinterlässt metallisches Va-

nadium als ein graues, glänzendes Pulver. Es ist sehr hygroskopisch und verwandelt sich an der Luft in eine braune Flüssigkeit. Man erhält es am leichtesten aus dem Tetrachlorid, entweder durch rasche Zersetzung desselben bei seinem Siedpuncte oder durch langsame Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur. Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Krystallpulver braucht nur noch im Kohlensäurestrom auf 160° erhitzt zu werden, um es rein zu erhalten. In Wasser geworfen, löst es sich nicht sofort, aber sobald die Krystalle befeuchtet sind, entsteht auch eine braune Flüssigkeit, welche auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure grün wird und dann ein hypovanadinsaures Salz enthält. Das spec. Gewicht des Trichlorids ist bei 18° 3,00.

3. *Vanadiumdichlorid* VCl_2. Ist ein fester, in schön apfelgrünen glimmerartigen Tafeln krystallisirender Körper. Man erhält es, wenn man die Dämpfe des Tetrachlorids mit Wasserstoff durch eine stark rothglühende Glasröhre leitet. Ist die Hitze zu hoch, so erhält man entweder ein schwarzes, krystallinisches, aus einem niedrigeren Chloride und Metall bestehendes Pulver oder bei noch höherer Temperatur reines Metall. Es ist sehr hygroskopisch und bildet mit Wasser eine violette Lösung, die in Folge von Reduction stark bleicht. Das spec. Gewicht dieses Chlorids ist bei 18° 3,23.

4. *Metallisches Vanadium.* Dieses lässt sich aus keiner Sauerstoffverbindung isoliren und alle Angaben über die Darstellung desselben sind unrichtig. Man erhält es nur durch Reduction eines der sauerstofffreien Chloride im Wasserstoffstrom entweder mit oder ohne Natrium. Durch Erhitzen des Stickstoffvanadiums im Wasserstoff scheint es nicht zu entstehen. Dasselbe nahm bei $3^1/_2$stünd. Erhitzen zum Weissglühen im Wasserstoffstrome nur 8 Proc. an Gewicht ab, während es bei vollständiger Reduction 21,4 Proc. verlieren muss. Trotz der Einfachheit der Methode hat der Verf. es doch äusserst schwierig gefunden, das Metall ganz frei von Sauerstoff zu erhalten, was daher rührt, dass das Metall, obgleich bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, bei Rothglühhitze mit der grössten Begierde Sauerstoff aufnimmt und deswegen jede Spur von Luft oder Feuchtigkeit bei der Reduction vollständig fern gehalten werden muss. Eine andere Schwierigkeit liegt in der Darstellung grösserer Mengen der festen Chloride in ganz trocknem und sauerstofffreiem Zustande. Dann aber tritt auch bei der Länge der zur Reduction erforderlichen Zeit ganz unvermeidlich Luft durch Diffusion in die Röhre. Die Reduction lässt sich ausserdem nur in Platinschiffchen in Porzellanröhren ausführen, weil das Metall auf Glas und Porzellan sehr stark einwirkt und Platinröhren bei Rothglühhitze zu porös sind. Die Reduction erfordert je nach der Menge des angewandten Dichlorids 40—80 Stunden. In dem Platinschiffchen bleibt schliesslich, wenn durchaus keine Salzsäure mehr entweicht, ein weisslich graues, vollständig chlorfreies Pulver. Unter dem Mikroskop betrachtet, reflectirt es das Licht stark und erscheint als eine silberglänzende, krystallinische, metallische Masse. Es verändert sich an der Luft selbst bei 100° nicht und kann mit Wasser

befeuchtet auf 100⁰ erhitzt werden, ohne an Gewicht zuzunehmen. Es ist bei starker Rothglühhitze im Wasserstoff weder schmelzbar, noch flüchtig und verbrennt in Pulverform in eine Flamme geworfen unter sehr glänzendem Funkensprühen. Bei raschem Erhitzen in Sauerstoff verbrennt es sehr lebhaft zu Vanadinsäure, aber langsam an der Luft erhitzt, erglüht es und bildet ein braunes Oxyd (vielleicht V_2O), dann absorbirt es von Neuem Sauerstoff und geht unter abermaligem Erglühen nach einander in das schwarze Trioxyd, das blaue Tetroxyd und schliesslich in Vanadinsäure über. Das spec. Gewicht des Metalles ist bei 15^0 5,5. Es ist unlöslich in Salzsäure, selbst in heisser; concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erhitzen zu einer gelben Flüssigkeit, Flusssäure löst es langsam unter Wasserstoffentwicklung, Salpetersäure von jeder Concentration wirkt sehr heftig darauf ein und giebt eine blaue Lösung. Beim Schmelzen mit Natronhydrat verwandelt es sich unter Wasserstoffentwicklung in vanadinsaures Natron. — Im Chlorgasstrom verbrennt es zu Tetrachlorid; beim Erhitzen in einem Strom von reinem Stickgas geht es in Einfach-Stickstoffvanadium über.

Ueber die Gesetze, welche bei der Theilung eines Körpers zwischen zwei Lösungsmitteln stattfinden.

Von Berthelot und Jungfleisch.

(Compt. rend. 68, 338.)

Sehr häufig ist man in der Lage einen gelösten Körper mit einem anderen Lösungsmittel der ersteren Lösung zu entziehen. Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff werden häufig angewandt um Körper, die in andern Flüssigkeiten gelöst sind, auszuziehen und sogar quantitativ zu bestimmen, aber über die gesetzmässigen Beziehungen welche bei dieser Methode stattfinden, besitzt man bis jetzt nur sehr unsichere Angaben. Die Verf. haben Versuche ausgeführt mit Jod und Brom bei Gegenwart von Wasser und Schwefelkohlenstoff, mit Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Benzoësäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Ammoniak bei Gegenwart von Wasser und Aether. In allen Fällen liessen sie die relativen Verhältnisse der drei angewandten Substanzen innerhalb weiter Grenzen schwanken. Die Versuche wurden im Allgemeinen in der Art ausgeführt, dass der betreffende Körper in einem der beiden Flüssigkeiten gelöst, dann ein bestimmtes Volumen des anderen Lösungsmittels hinzugesetzt und das Ganze stark und lange geschüttelt wurde, wobei die Gefässe mit Hülfe eines Wasserbades auf eine bestimmte Temperatar erhalten wurden. Von Zeit zu Zeit wurde dann die Menge des in einer Flüssigkeit enthaltenen Körpers bestimmt, bis übereinstimmende Resultate erhalten wurden, was zuweilen erst nach 1—2 Stunden der Fall war. Dann wurde die Menge der in beiden Flüssigkeiten gelösten Körper bestimmt.

Wird ein Körper gleichzeitig mit 2 Lösungsmitteln zusammengebracht, von denen er sich in jedem für sich lösen kann, so löst er sich niemals ganz in einem derselben mit Ausschluss des anderen. Wie auch immer die Löslichkeit des Körpers in einem der Lösungsmittel, wie gross auch immer der Ueberschuss des Volumens dieses Lösungsmittels sein mag, immer theilt sich der Körper zwischen den beiden Lösungsmitteln nach einem einfachen Verhältniss. Die von einem gleichen Volumen der beiden Flüssigkeiten gelösten Mengen stehen unter sich in einem constanten Verhältniss. Dieses Verhältniss bezeichnen die Verf. mit dem Namen *Theilungs-Coëfficient* (coefficient de partage). Derselbe ist unabhängig von dem relativen Volumen der beiden Lösungsmittel, aber abhängig von der Concentration und der Temperatur. Er nimmt mit der Temperatur sehr langsam zu und ebenso mit der Concentration, die Aenderung ist jedoch nicht proportional dem Gewichte der gelösten Menge, sondern folgt einer viel langsameren Progression. Es erhellt dieses aus den beiden folgenden Versuchsreihen:

	Gewicht der Bernsteinsäure in 10 Cc. der		Theilungs-Coefficient
	wässer. Lös.	äther. Lös.	
Bei 15°	0,376	0,060	6,2
„ 0°	0,376	0,078	4,9
„ 15°	0,106	0,019	5,5
„ 0°	0,098	0,019	5,0

Bernsteinsäure, Wasser und Aether bei 15° [1].

Wässer. Lösung	Aether. Lösung	Theilungs-Coefficient.
0,486	0,073	6,6
0,420	0,067	6,3
0,365	0,061	6,0
0,236	0,041	5,7
0,121	0,022	5,4
0,070	0,013	5,2
0,024	—	5,2

Das Studium der Aepfeläure, Weinsäure und Essigsäure zeigte, dass der Coefficient bei sehr leicht löslichen Körpern rascher mit der Concentration variirt als bei weniger löslichen. Diese Verschiedenheit rührt daher, dass concentrirte Lösungen von Weinsäure oder Essigsäure Aether in anderem Verhältniss auflösen als verdünnte Lösungen und deshalb die wirklichen Lösungsmittel nicht vergleichbar sind. Aehnliches zeigte sich bei der Schwefelsäure und Salzsäure. Aether löst diese nur in merklicher Menge, wenn die Lösungen concentrirt sind, sind sie verdünnt, so nimmt der Aether nur so wenig auf, dass keine genaue Bestimmungen mehr ausführbar sind.

1) Ebensolche Versuchsreihen haben die Verf. mit den anderen oben ausgeführten Substanzen ausgeführt. Wir müssen in Betreff der dabei erhaltenen Zahlen auf die Abhandlung selbst verweisen. F.

Ueber eine neue Bildungsweise der Nitroprusside.

Von G. Städeler.

(Ann. Ch. Pharm. 151, 1.)

Der bei Luftabschluss durch Cyankalium in Eisenoxydullösungen entstehende orangefarbene Niederschlag ist um so reicher an Eisen und ärmer an Kalium, je grösser die Menge des angewandten Eisensalzes in Verhältniss zum Cyankalium ist, woraus Fresenius (Ann. Ch. Ph. 106, 210) schloss, derselbe sei Eisencyanür verunreinigt durch mehr oder weniger mit niedergerissenes Cyankalium. Ausgehend von der Ansicht, dieser Niederschlag könne eine bestimmte Verbindung von Cyaneisen mit Cyankalium sein, welche in Berührung mit einem grossen Ueberschuss von Eisensalz einen Theil ihres Kaliums gegen Eisen austausche, hat Verf. die Menge von Cyankalium ermittelt, welche zur vollständigen Fällung einer bestimmten Eisenoxydulsalzmenge erforderlich ist. Aus mehreren Versuchen ergab sich, dass zur vollständigen Fällung von 1 Aeq. Eisenoxydulsalz im Mittel 1,3135 Aeq. Cyankalium erforderlich sind, welches Verhältniss 3 : 3,94 oder 4 : 5,25 entspricht, wofür 3 : 4 oder 4 : 5 zu setzen wären. Verf. hat nun beobachtet, dass beim tropfenweisen Zusatz von verdünnter Cyankaliumlösung zu sehr verdünnten Eisenoxydulsalzlösungen kein orangefarbener Niederschlag entsteht, sondern nur eine intensiv gelbe Färbung, die durch etwas mehr Cyankalium unter Bildung von Ferrocyankalium rasch wieder verschwindet. Verf. folgert daraus, dass gegen Ende der Fällung der Eisenoxydulsalze durch Cyankalium stets etwas mehr von dem letzteren Salze verbraucht wird, als zur Bildung des orangefarbenen Niederschlags erforderlich ist, dass deshalb das Aequivalenzverhältniss 4 : 5 das wahrscheinlichere ist:

$$2FeSO_4 + 5KCy = 2K_2SO_4 + Fe_2KCy_5.$$

Um die Richtigkeit der Formel Fe_2KCy_5 für den orangefarbenen Niederschlag zu prüfen, hat Verf. denselben durch Erwärmen mit einer Lösung von Kaliumnitrit in Nitroprussidkalium überzuführen gesucht, in der Erwartung, die Reaction verlaufe nach der Gleichung

$$Fe_2KCy_5 + NOOK = FeO + FeK_2(NO)Cy_5.$$

In der That findet die erwartete Reaction sehr leicht statt; nur entwickelt sich während des Kochens Ammoniak und das Eisen scheidet sich nicht als Oxydul, sondern als Oxyd ab. Die von letzterem abfiltrirte neutral reagirende Flüssigkeit ist roth und giebt beim Verdampfen reichlich krystallisirtes Nitroprussidkalium. — Dass das Eisen nicht als Oxydul, sondern unter Ammoniakbildung als Oxyd niederfällt, beruht darauf, dass Nitrite und Nitroprusside oxydirend wirken. Durch doppelte Zersetzung einer Eisenvitriollösung mit neutralem Kaliumnitrit entsteht zuerst eine klare Lösung von Eisennitrit; ist die Lösung aber concentrirt oder erwärmt man sie, so entwickelt sie Stickoxyd und scheidet alles Eisen als Oxydhydrat oder basisches

Oxydsalz ab. Fällt man die Lösung des Eisenvitriols zuerst mit Alkalien, so wird der Niederschlag durch Zusatz von Kaliumnitrit rasch schmutzig dunkelgrün, und verwandelt sich sich beim Erhitzen in schwarzes Oxydoxydul, während sich reichlich Ammoniak entwickelt:

$$9FeO + NO_2K + 2H_2O = NH_3 + KOH + 3Fe_3O_4.$$

Die Oxydation bleibt in diesem Fall auch bei langem Kochen bei der Bildung von Oxydoxydul stehen. — Vermischt man eine mit Alkali versetzte Lösung von Nitroprussidkalium mit Eisenvitriol und schüttelt einige Augenblicke, ohne zu erwärmen, so scheidet sich alles zugesetzte Eisen als Oxyd ab, selbst wenn auf 1 Aeq. Nitroprussid 4 oder mehr Aequivalente Eisenoxydul angewandt sind.

Das orangefarbene Cyaneisenkalium zerfällt nach Fresenius, wenn es bei Luftabschluss mit Kalilauge gekocht wird, in Eisenoxydulhydrat und Ferrocyankalium:

$$6Fe_2KCy_5 + 14KOH = 7FeO_2H_2 + 5FeK_4Cy_6.$$

Wird eine ältere, durch Einwirkung der Luft gelb und alkalisch gewordene Ferrocyankaliumlösung mit Kaliumnitrit 24 Stunden lang stehen gelassen oder kurze Zeit erhitzt, so entstehen kleine Mengen von Nitroprussid, während frisch gelöstes neutrales Salz kein Nitroprussid oder höchstens Spuren desselben liefert. — Zur Darstellung der Nitroprusside in grösserem Massstabe aus dem orangefarbenen Cyaneisenkalium ist es natürlich vortheilhaft, den Niederschlag durch Aussetzen an die Luft sich zunächst freiwillig oxydiren zu lassen.

Die Richtigkeit der von Gerhardt für die Nitroprusside aufgestellten Formel $FeH_2Cy_5(NO)$ ist von Hadow und Weith bezweifelt worden. Hadow (D. Z. N. F. 2, 579) nimmt in den Nitroprussiden statt des Radicals NO salpetrige Säure (NO_3) an, macht für diese Ansicht geltend: erstlich, dass die Nitroprusside sich nicht, wie Playfair mitgetheilt und Gerhardt angenommen hat, durch Einwirkung von Stickoxyd, sondern von salpetriger Säure auf Ferridcyanwasserstoff bilden; ferner die Bildung von Ferridcyankalium und Kaliumnitrit beim Erhitzen einer mit Kaliumhydrat und Blausäure versetzten Lösung von Nitroprussidkalium; und endlich die Bildung von Nitroprussidkalium neben Chlorkalium und Cyanquecksilber beim Stehenlassen einer mit Quecksilberchlorid, Essigsäure und Kaliumnitrit versetzten Lösung von Ferridcyankalium. Verf. findet, dass zu den von Playfair bei der Bildung der Nitroprusside beobachteten Erscheinungen die durch die folgenden Gleichungen gegebene Interpretation ganz ungezwungen passe:

$$\underset{\text{Ferrocyanwasserstoff}}{FeCy_6H_4} + NO.OH = H_2O + NO + \underset{\text{Ferridcyanwasserstoff}}{FeCy_6H_3}$$

$$\underset{\text{Ferridcyanwasserstoff}}{FeCy_6H_3} + NO.OH = H_2O + Cy + \underset{\text{Nitroprussidwasserstoff.}}{Fe(NO)Cy_5H_2}$$

Die salpetrige Säure bildet sich, indem die Salpetersäure durch

einen Theil des Ferrocyanwasserstoffs reducirt wird.[1]) — Verf. findet ferner die von Hadow angeführte Beobachtung, bei Einwirkung von Kaliumhydrat und Blausäure auf Nitroprussidkalium entstehe Ferridcyankalium, unrichtig; es bildet sich vielmehr Ferrocyankalium nach der Gleichung

$$Fe(NO)Cy_5K_2 + KCy + 2KHO = NO.OK + H_2O + FeCy_6K_4.$$

Hadow's letzte Beobachtung beweist ebenfalls nicht die Richtigkeit seiner Ansicht, indem das Quecksilberchlorid zum Zustandekommen der fraglichen Reaction gar nicht wesentlich ist, Nitroprussid vielmehr auch bei Abwesenheit von Quecksilberchlorid entsteht, wenn man eine mit Kaliumnitrit vermischte Ferridcyankaliumlösung mit Essigsäure, oder besser mit einer verdünnten Mineralsäure angesäuert einige Zeit stehen lässt oder kocht.

Weith (diese Zeitschr. N. F. 4, 104) stellt für das Nitroprussidnatrium die Formel $\left.\begin{matrix}(FeCy_6)_5 \\ \overset{'''}{(NO)_5FeNa_{12}}\end{matrix}\right\}$ auf, sich darauf stützend, dass beim Kochen der Nitroprusside mit Alkalien nahezu $^1/_6$ ihres Eisengehalts als Oxyd abgeschieden, und eine Quantität von Nitrit gebildet wird, welche 8,89—9,19 Proc. NO im Nitroprussidnatrium entspricht. — Nach Weith's Ansicht enthalten die Nitroprusside das Radical Ferrocyan; gegen diese Annahme spricht die Bildung der Nitroprusside, ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel und ihr eigenes Oxydationsvermögen. — Weith hat zur quantitativen Bestimmung des Nitroxyls die von Feldhaus empfohlene Titration der salpetrigen Säure angewandt, welche leicht zu niedrige Werthe giebt, wie bereits aus den Angaben von Saint-Gilles (Journ. f. pr. Ch. 73, 470) erhellt. Verf. hat daher die quantitative Bestimmung des Nitroxyls mit den erforderlichen Vorsichtsmassregeln wiederholt, und bei 3 Versuchen im Nitroprussidnatrium 10,1, 10,1 und 10,15 Proc. NO gefunden, während Gerhardt's Formel 10,07 Proc. verlangt. — Verf. erklärt ferner die Zersetzung der Nitroprusside durch Natriumhydrat in folgender Weise. Die erste Einwirkung findet nach der Gleichung

$$Fe(NO)Cy_5Na_2 + 2NaHO = NO.ONa + H_2O + FeCy_5Na_3$$

statt; bildet also Nitrit neben einem Cyaneisennatrium $FeCy_5Na_3$, welch' letzteres dem oben erwähnten orangefarbenen Cyaneisenkalium

1) Dass salpetrige Säure von Ferrocyanwasserstoff unter Stickoxydbildung reducirt wird, lässt sich leicht in der Weise zeigen, dass man eine kalte, etwa 3 proc. Lösung von Kaliumnitrit mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, wobei keine Gasentwicklung eintritt, sodann etwas Ferrocyankalium zusetzt; es erfolgt sofort heftige Entwicklung von Stickoxyd, und die Lösung wird intensiv gelb durch Bildung von Ferridcyanwasserstoff, während noch kein Nitroprussid gebildet ist. Erhitzt man darauf einige Zeit bis nahe zum Sieden, so wird die Lösung röthlich und zeigt, abgekühlt und neutralisirt, Nitroprussidreaction. Dieser Versuch eignet sich als Vorlesungsversuch, besonders, wenn man als Gegenversuch auch Ferridcyankalium anwendet, welches kein Aufbrausen in der angesäuerten Lösung des Kaliumnitrits bewirkt.

Fe_2Cy_5K entspricht; denkt man sich in Fe_2Cy_5K, in welchem das Eisen zweiwerthig auftritt, 1 At. Eisen durch 1 At. Kalium ersetzt, so bekommt man die Formel der der Natriumverbindung $FeCy_5Na_3$ entsprechenden Kaliumverbindung ($FeCy_5K_3$). Auf die Natriumverbindung wird Alkali in analoger Weise wirken wie auf das orangefarbene Cyaneisenkalium:

$$6FeCy_5\dot{N}a_3 + 2NaHO = FeH_2O_2 + 5FeCy_6Na_4.$$

Das abgeschiedene Eisenoxydulhydrat wird durch noch unzersetztes Nitroprussid oder Nitrit oxydirt zu Oxydhydrat; an dieser Oxydation nimmt das Nitrit, wie Verf. sich überzeugt hat, je nach der Verdünnung der Flüssigkeit, der Quantität des angewandten Natriumhydrats und dem Grad der Erhitzung, bald einen wesentlichen, bald einen geringen oder unmerklichen Antheil. Die vom Verf. gegebene Erklärung der Zersetzung der Nitroprusside durch Alkalien verlangt selbstverständlich, dass $^1/_6$ vom Eisengehalt der Nitroprusside als Oxydhydrat abgeschieden wird, wie Weith's Versuche es nachgewiesen haben.

Das Oxydationsvermögen der Nitroprusside in alkalischer Lösung ist sehr bedeutend; Verf. hat durch einige Versuche wahrscheinlich gemacht, dass 1 Mol. Nitroprussid etwa 2 Mol. Eisenoxydul zu Oxyd oxydirt; setzt man zu 1 Mol. Nitroprussid 3 Mol. Eisenoxydulsalz und dann Natronlauge, so fällt Eisenoxyd, dem Oxydoxydul beigemengt ist.

Schon Playfair leitet die Nitroprusside von einem bis jetzt unbekannten Superferridcyanwasserstoff $FeCy_6H_2$ ab, in welchem 1 At. Cyan durch NO vertreten ist. Preuss hat Ferrocyankalium durch Jod in Ferridcyankalium übergeführt; Verf. findet, dass beim Erhitzen einer concentrirten Ferridcyankaliumlösung mit Jod bis nahe zum Sieden das Jod verschwindet unter Bildung einer grünbraunen Lösung, aus der Weingeist ein krystallinisches in Wasser sehr lösliches Salz abscheidet, dessen alkalische Lösung sich wie eine alkalische Nitroprussidlösung verhält. Verf. vermuthet in diesem Salz Superferridcyankalium, gebildet nach der Gleichung:

$$FeCy_6K_3 + J = KJ + FeCy_6K_2.$$

Beiträge zur Kenntniss des Anisaldehyds.

Von Dr. Arnold Rossel.

(Ann. Ch. Pharm. 151, 25.)

1. Zur *Darstellung von Anisaldehyd* nimmt Verf. auf 100 Gr. Anisöl 200 Gr. Kaliumbichromat, 300 Gr. concentrirte Schwefelsäure und 850 Gr. Wasser; arbeitet man mit kleinen Mengen Anisöl, so genügen 8 Thl. Wasser auf 1 Thl. Oel. In einem Kolben, der etwa das dreifache der Mischung fasst, wird das zerriebene Kaliumbichro-

mat mit dem Wasser und der Schwefelsäure übergossen, nach völligem Erkalten das Anisöl zugefügt und anhaltend geschüttelt, wobei die Temperatur auf 70 bis 80° steigt. Nach Beendigung der Reaction verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser bis zum anderthalbfachen Volum, destillirt dann, indem man während der Destillation durch ein Trichterrohr soviel warmes Wasser zufliessen lässt, als abdestillirt. Man erhält etwa 50 Proc. vom Gewicht des Anisöls an Aldehyd, neben 10 Proc. Anissäure. Reines Anisaldehyd dunkelt beim Aufbewahren nicht, siedet bei 247—248° unter 733,5 Mm. (?) Druck, hat bei 18° C. das spec. Gew. 1,1228, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe, die beim Erhitzen violett wird.

2. *Anisoïn* nennt Verf. eine dem Benzoin entsprechende, durch Polymerisirung des Anisaldehyds entstehende Verbindung $C_{16}H_{16}O_4$. (Für die bisher als Anisoïn bezeichnete zwischen 140 und 145° schmelzende Modification des Anethols, $C_{10}H_{12}O$, schlägt der Verf. den Namen *Anethoïn* vor.) Anisoïn erhielt Verf., als er sehr wenig Cyankalium in verdünntem Weingeist auflöste, soviel Anisaldehyd zufügte, als ohne Trübung der Mischung aufgenommen wurde, die Mischung 3 Monate stehen liess, und, nachdem sie in dieser Zeit nichts ausgeschieden, sondern sich nur schwach gebräunt hatte, Wasser bis zur schwachen Trübung zufügte und ab und zu umschüttelte. Das auskrystallisirende Anisoïn wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gereinigt. Dasselbe bildet farb- und geruchlose glänzende Nadeln, sechsseitige Prismen mit gerader Endfläche oder sechsseitiger Pyramide, schmilzt bei 109—110°, löst sich kaum in Wasser, in der Kälte schwer in Weingeist und Aether, leichter beim Erhitzen, namentlich reichlich in kochendem Weingeist. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit ziemlich rasch vorübergehender Röthung zu einer blassgrünen Flüssigkeit, die beim Erwärmen gelb, dann bei bedeutend stärkerer Erhitzung prachtvoll purpurroth wird. Es löst sich in alkoholischer Kalilauge mit violetter Farbe, die beim Kochen mit genügendem Kaliüberschuss verschwindet.

3. *Hydranisoïn* und *Isohydranisoïn* nennt Verf. die zwei isomeren, bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Anisaldehyd entstehender Verbindungen $C_{16}H_{18}O_4$, die Al. Samosadsky (diese Zeitschr. N. F. 3, 678 und 4, 643) beschrieben hat. Verf. scheint diese Verbindungen für neu zu halten, den in Blättchen krystallisirenden Körper nennt er Hydranisoïn, den in Nadeln krystallisirenden Isohydranisoïn; ersterer schmilzt nach Verf. bei 168°, (172° nach Samosadsky), letzterer bei 110°. — Beide liefern beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure schwach gelbliche, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Oeltropfen. Durch Umkrystallisiren werden daraus büschelförmig vereinigte Nadeln erhalten, deren Zusammensetzung der Formel $C_{16}H_{16}O_3$ entspricht. Verf. nennt diesen Körper *Desoxyanisoïn*; er ist leicht löslich in Weingeist und Aether, schmilzt bei 95°, erstarrt nur sehr langsam und oft erst unter 20° wieder krystallinisch, reagirt neutral, liefert mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat Anisaldehyd und Anis-

säure. (Samosadsky's Verbindung $C_{32}H_{32}O_6$ scheint davon verschieden zu sein.)

4. *Anishumin.* Bei 24stündigem Erhitzen gleicher Aequivalente Anisaldehyd und Chloracetyl entsteht eine dickflüssige braune, noch viel unverändertes Aldehyd enthaltende Masse, aus welcher wässriges Ammoniak nur Essigsäure und Salzsäure auszieht. Bei 24stündigem Erhitzen einer gleichen Mischung auf 150° entsteht eine schwarze Masse von muschligem Bruch, aus der Wasser und Ammoniak geringe Mengen Anissäure ausziehen. Das Hauptproduct nennt Verf. *Anishumin*, es ist dunkelgefärbt, unlöslich in Wasser, Ammoniak, Natronlauge, Weingeist und Aether, zeigte nach Behandlung mit diesen Lösungsmitteln die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_3$;

$$2C_8H_8O_2 + C_2H_3OCl = HCl + 2H_2O + C_{18}H_{14}O_3.$$

Beim Kochen von Anisaldehyd mit Blausäure, Salzsäure und Wasser erhielt Verf. keine der Mandelsäure entsprechende Säure; Verf. vermuthet, dass die Unlöslichkeit des Anisaldehyds in Wasser dieses negative Resultat erkläre.

Ueber Naphtalin.

Von Carl Graebe.

(Ann. Ch. Pharm. 149, 1.)

Plan und Resultat seiner Arbeit hat Verf. bereits D. Z. N. F. 4,114 mitgetheilt. Im Nachstehenden folgen daher nur Mittheilungen über Darstellung und Eigenschaften der einzelnen Naphtalinderivate.

1. *Bichlornaphtochinon* $C_{10}H_4Cl_2O_2$. 1 Thl. Naphtalingelb, gemengt mit 3—4 Thl. chlorsaurem Kalium, wird in rohe, mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnte Salzsäure eingetragen, die Reaction durch gelindes Erwärmen unterstützt und schliesslich durch portionenweisen Zusatz von chlorsaurem Kalium bis zur Verwandlung des zuerst entstehenden gelbrothen Oels in gelbe Krystalle zu Ende geführt. Die mit heissem Wasser gewaschenen, durch kalten Alkohol von öligen Beimengungen befreiten Krystalle erhält man durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in goldgelben Nadeln, seltener in Blättchen; die wässerigen Waschwasser enthalten Phtalsäure und gechlorte Phtalsäuren. — Bichlornaphtochinon löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und Aether, ziemlich reichlich in heissem Alkohol. Wird wenig angegriffen von kalter Natronlauge, löst sich in kochender leicht mit carmoisinrother Farbe unter Bildung von Chloroxynaphtalinsäure. Schmelzp. 189°; sublimirt schon unterhalb derselben in Nadeln, zuweilen in Blättchen.

2. *Bichlorbioxynaphtalin* $C_{10}H_4Cl_2(OH)_2$. Aus Bichlornaphtochinon schwer zu erhalten durch schweflige Säure oder Zinn und Salzsäure, da im letzteren Fall Chlor durch Wasserstoff ersetzt wird,

leicht dagegen durch Jodwasserstoff. Man erwärmt Bichlornaphtochinon mit wässeriger Jodwasstoffsäure und gewöhnlichem Phosphor im Wasserbad, bis es farblos geworden, wäscht die mit Phosphorkügelchen vermischte Hydroverbindung mit Wasser, löst sie in Alkohol und filtrirt vom Phosphor ab. Durch Verdunsten des Alkohols oder durch Ausfällen mit Wasser entstehen farblose Säulen, die sich feucht durch Oxydation rasch röthen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heissem Wasser, daraus beim Erkaltem in röthlichen Nadeln krystallisirend. Schmilzt bei 135—140° unter Bräunung und theilweiser Zersetzung. Löst sich leicht in Alkalien; die anfangs farblose Lösung wird an der Luft bald carmoisinroth. Eisenchlorid führt es in Bichlornaphtochinon zurück.

3. *Bichlorbiacetoxylnaphtalin* $C_{10}H_4Cl_2(C_2H_3O_2)_2$. Wird reines oder durch Oxydation geröthetes Bichlorbioxynaphtalin mit Chloracetyl im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad erhitzt, so entstehen Salzsäure und farblose Nadeln oder Säulen $C_{10}H_4Cl_2(C_2H_3O_2)_2$, die mit Wasser und kalter Natronlauge gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen seidenglänzenden Nadeln erhalten werden. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol reichlich, in heissem und in Aether; unveränderlich durch kochende Kalilauge, nicht reducirbar durch Eisenchlorid, sublimirbar, Schmelzp. 236°.

4. *Pentachlornaphtalin* $C_{10}H_3Cl_5$ schmilzt bei 168.5°, krystallisirt und sublimirt in Nadeln, destillirt unverändert, löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, reichlicher in heissem Alkohol und leicht in Aether, wird durch Alkalien nicht angegriffen, durch kräftige Oxydationsmittel in Tetrachlorphtalsäure verwandelt.

5. Bei gelindem Erwärmen mit neutralem oder saurem *schwefligsaurem Kalium* löst sich *Bichlornaphtochinon* leicht auf, und beim Erkalten sehr concentrirter Lösungen krystallisirt ein *Kaliumsalz* $C_{10}H_4\begin{cases}OH\\O(SO_3K)\\(SO_3K)_2\end{cases} + 2H_2O$ in grossen, meist bräunlichen oder gelblichen Oktaedern, die durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen sind. Das Salz entsteht nach der Gleichung:

$$C_{10}H_4\begin{cases}(O_2)''\\Cl_2\end{cases} + 3H(SO_3K) = C_{10}H_4\begin{cases}OH\\O(SO_3K)\\(SO_3K)_2\end{cases} + 2HCl.$$

Enthält bei 100° getrocknet noch 1 Molec. Krystallwasser, löst sich sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol. Chlorbaryum fällt die Lösung in der Kälte nicht, beim Kochen fällt Baryumsulfat und die Lösung färbt sich gelb. Durch Bleiacetat entsteht kein, durch basisches Bleiacetat ein weisser, in Essigsäure löslicher Niederschlag.

Das *Natriumsalz* $C_{10}H_4\begin{cases}OH\\O(SO_3Na)\\(SO_3Na)_2\end{cases} + 3H_2O$ ist in Wasser löslicher als das Kaliumsalz, krystallisirt daher weniger gut in undeutlich ausgebildeten harten Tafeln.

6. *Oxynaphtochinonsulfosaures Kalium* $C_{10}H_4\begin{cases}OK\\SO_3K\\O_2\end{cases}$ entsteht als gelbrother Niederschlag durch Zusatz von starker Kalilauge zu dem eben beschriebenen Sulfosalz:

$$C_{10}H_4\begin{cases}OH\\O(SO_3K)\\(SO_3K)_2\end{cases} + KOH = C_{10}H_4\begin{cases}OK\\SO_3K\\O_2\end{cases} + 2H(SO_3K);$$

ist wegen seiner Leichtlöslichkeit in Wasser schwer vom überschüssigen Kaliumhydrat und gebildeten Kaliumsulfit zu trennen. Unlöslich in Alkohol, krystallisirt beim Erkalten heiss gesättigter wässriger Lösungen in gelbrothen mikroskopischen, meist sichelförmigen Nadeln. Chlorcalcium und Chlorbaryum erzeugen gelbe Niederschläge, von denen besonders der Baryumniederschlag in Wasser schwerlöslich ist; Bleiacetat einen gelben, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Zinn und Salzsäure verwandeln die Säure in eine farblose Hydroverbindung.

7. Reine *Chloroxynaphtalinsäure* $C_{10}H_5ClO_3$, dargestellt nach P. und E. Depouilly's Verfahren, ist von Casthelaz in Paris käuflich zu beziehen. Das Kaliumsalz ganz derselben Säure entsteht, wenn man Bichlornaptochinon mit etwas Alkohol übergiesst und concentrirte Kalilauge zufügt, in kirschrothen Nadeln, leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Wasser. Das *Baryumsalz* $(C_{10}H_4ClO_3)_2Ba + 2H_2O$ fällt durch Chlorbarynm aus der Lösung des Ammoniaksalzes in mikroskopischen Nadeln, schwerlöslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, daraus in seideglänzenden, gelben Nadeln krystallisirend; bei 100° wasserfrei. — Das *Calciumsalz* bildelt ebenfalls gelbe, aber etwas löslichere Nadeln. Das *Blei-* und *Silbersalz* sind kirschrothe Niederschläge. Verf. fand alle diese Salze der nach beiden Methoden dargestellten Säuren nicht von einander verschieden.

8. Natriumamalgam, Jodwasserstoff und Phosphor, Zinn und Salzsäure reduciren die Chloroxynaphtalinsäure zu einer farblosen Verbindung, die Verf. noch nicht rein erhielt.

9. Natronkalk bildet bei Rothgluth aus der Chloroxynaphtalinsäure Benzol.

10. Beim Erhitzen von chloroxynaphtalinsaurem Kalium oder Baryum entsteht unter Schwärzung Phtalsäureanhydrid:

$$C_{10}H_4ClO_3K = C_8H_4O_3 + KCl + C_2$$

Tetrachlorphtalsäure $C_8H_2Cl_4O_4$. Pentachlornaphtalin wird durch tagelanges Erhitzen mit Kaliumchromat und Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, nicht verändert; ebensowenig durch kochende Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. Rauchende Salpetersäure oxydirt es langsam zu *Tetrachlorphtalsäure.* Dieselbe bildet sich leichter durch Erhitzen mit Salpetersäure von 1,15—1,20 spec. Gew. in zugeschmolzenen Röhren auf 180—200°, bis das Pentachlornaphtalin in Krystallblättchen verwandelt ist. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Kohlensäure und Stickoxyd, beim Eindampfen der

Mutterlange erhält man noch etwas Säure. Dieselbe ist durch Umkrystallisiren aus Wasser oder durch Ueberführen in ihr Anhydrid, Sublimation desselben und Rückverwandlung in die Säure durch Kochen mit Wasser, leicht zu reinigen. Gleicht sehr der Phtalsäure, reagirt stark saner, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, krystallisirt ans letzterem in farblosen Blättchen, bei langsamer Krystallisation in harten dicken Tafeln; schmilzt bei 250° unter Anhydridbildung. — Das *Ammoniaksalz* ist in Wasser leicht löslich, geht dnrch Verdunsten über Schwefelsäure in das, in Blättchen krystallisirende saure Salz über. — Ans dem neutralen Salz fällt Bleiacetat das *Bleisalz* als weisses krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Essigsäure. — Das *Silbersalz* $C_8Cl_4O_2Ag_2$ bildet mikroskopische Nadeln, in kochendem Wasser nur sehr wenig mehr löslich als in kaltem; verändert sich nicht am Licht. — *Tetrachlorphtalsäureanhydrid* $C_8Cl_4O_3$ gleicht völlig dem Phtalsäureanhydrid, snblimirt in farblosen glänzenden Prismen oder federartig vereinigten Nadeln, schmilzt bei 245°, löst sich schwierig in Aether, nicht in kaltem Wasser, geht dnrch kochendes Wasser, leichter noch durch alkalische Lösungen in Tetrachlornaphtalsäure über.

Ueber die Wiedergewinnung von Schwefel aus den Sodarückständen. Von Max Schaffner. — Der vom Verf. vorgeschlagene Weg umfasst drei Operationen, die Darstellung von schwefelhaltigen Laugen, die Abscheidnng des Schwefels nnd die Reindarstellung desselben. Die Sodarückstände werden zuerst an der Lnft oxydirt, es bilden sich Polysulfurete nnd Hyposulfite. Dieses Gemisch von Salzen wird mit Wasser ausgezogen und in dem Anslaugegefässe die Oxydation noch einige Male wiederholt, indem man einen warmen Lnftstrom durch dieselben treten lässt, nach jeder Oxydation wird mit Wasser ausgezogen. Die in Wasser löslichen Producte dieser Oxydationen bestehen wesentlich aus Polysulfnreten und Hyposulfiten, es gelingt leicht, die Oxydation so zu leiten, dass eine gleiche Menge der Metalle als Sulfurete nnd Hyposulfite in den Lösungen enthalten ist. Die Abscheidung von Schwefel aus diesen Laugen beruht nnn auf der Thatsache, dass die Hyposulfite von Salzsäure so zersetzt werden, dass Schwefel abgeschieden und schweflige Säure entwickelt wird nnd dass die schweflige Säure beim Znsammentreffen mit Polysulfureten wieder unter Abscheidung von Schwefel Hyposulfite erzeugt. Die Zersetzung durch Salzsäure wird nun so vorgenommen, dass die Lauge in zwei gleichen Gefässen sich befindet nnd die gasförmigen Producte bei der Zersetzung abwechselnd aus dem einen Gefäss in das andere getrieben werden. Jedes von diesen Gefässen hat auf der oberen Seite vier Oeffnungen; je eine dient dazu, Salzsäure in den Apparat einführen zu können, je eine hat den Zweck, etwa austretende Gase fortzuleiten, durch die anderen, an jedem Gefässe angebrachten Oeffnungen aber sind Röhren so zwischen die Apparate gelegt, dass man beliebig Gas aus dem einen Gefäss in die Flüssigkeit leiten kann, welche in dem anderen Gefässe sich befindet. Denkt man sich nnn beide Apparate mit der oben beschriebenen Lauge gefüllt, die Oeffnung, durch welche ans dem einen Gefässe Gase in die Luft entweichen könnten, geschlossen nnd giesst nnn Salzsäure in dieses Gefäss, so wird schweflige Säure und Schwefelwasserstoff in das zweite Gefäss übergetrieben, durch Erhitzen mittelst eines Dampfstroms treibt man diese Gase vollständig über. Nur der Schwefelwasserstoff wird durch die Flüssigkeit im zweiten Gefässe

hindurchgehen, die schweflige Säure wird absorbirt und bildet mit den Polysulfureten Hyposulfite. Nun wird am zweiten Apparate die Verbindung mit der Luft geschlossen, das erste Gefäss mit frischer Lauge gefüllt und durch Eingiessen von Salzsäure in den zweiten Apparat die in demselben enthaltenen Hyposulfite zersetzt, nur schweflige Säure tritt jetzt aus dem zweiten in das erste Gefäss, Schwefelwasserstoff kann sich nicht mehr bilden. So wird nun fortwährend die schweflige Säure aus einem Gefäss in das andere übergeführt. Nur bei der ersten Einführung von Salzsäure tritt Schwefelwasserstoff auf, sonst nur noch schweflige Säure, diese wird aber immer vollständig absorbirt und aller in den Laugen enthaltene Schwefel schliesslich abgeschieden. Dieser gefällte Schwefel besitzt eine feinkörnige Structur und lässt sich sehr gut filtriren. — Der so gewonnene Schwefel ist noch nicht ganz rein, Chlorcalcium und Gyps hängen ihm an. Er wird gereinigt durch Umschmelzen und zwar geschieht dies, um jede Ueberhitzung zu vermeiden, unter Wasser. Der Schwefel wird mit Wasser in einen geschlossenen Cylinder gebracht und nun durch Einleiten von Dampf unter $1^3/_4$ Atmosphären Ueberdruck die nöthige Temperatur hervorgebracht. Mit dem Schwefel giebt man etwas Kalkmilch in den Cylinder, um freie Säure zu neutralisiren und etwa vorhandenes Arsen durch das entstehende Schwefelcalcium in Lösung zu bringen. Der geschmolzene reine Schwefel kann leicht unter dem Wasser abgelassen werden. — Wo die Salzsäure einen sehr grossen Werth hat, lassen sich statt derselben auch die Rückstände der Chlorkalkfabrikation anwenden. Die Flüssigkeit, aus der Chlor entwickelt wurde, enthält neben freier Salzsäure Manganchlorür und Eisenchlorid. Letzteres muss beseitigt werden, weil es sonst später einen Verlust an schwefliger Säure bedingen würde ($Fe_2Cl_3 + SO_2 + HO = 2FeCl + SO_3 + HCl$). Die Chlorkalkrückstände werden deshalb zuerst mit Sodarückständen versetzt, bis alles Eisenchlorid durch den auftretenden Schwefelwasserstoff in Eisenchlorür übergeführt ist und nun erst wendet man die so präparirte Flüssigkeit an, um in den Gefässen die Zersetzung der Schwefellaugen zu bewirken. — In der vom Verf. geleiteten Fabrik in Aussig wurden 60—65 Proc. des in den Sodarückständen enthaltenen Schwefels nach dieser Methode wieder gewonnen.

(Aus d. Abhandl. d. phys.-medic. Gesellsch. zu Würzburg durch J. pract. Chem. 106, 82.)

Ueber die Löslichkeit des Schwefels im Steinkohlentheeröl. Von E. Pelouze (vergl. diese Zeitschr. N. F. 5, 444). — Bei der Fortsetzung seiner Versuche hat der Verf. gefunden:

1. dass die Löslichkeit des Schwefels in den Oelen zunimmt mit dem spec. Gewicht des Lösungsmittels;
2. dass bei derselben Temperatur die Löslichkeit des Schwefels grösser ist in dem specifisch schwersten Lösungsmittel, so löste bei 100° schweres Steinkohlentheeröl von 1,020 spec. Gewicht 54 Proc. Schwefel, während ein Benzin von 0,870 spec. Gewicht bei derselben Temperatur nur 15,5 Proc. löste;
3. dass gewisse schwere Oele bei 110° bis zu 115 Proc. Schwefel lösen und über 120° ein fast unbegrenztes Lösungsvermögen besitzen.

(Compt. rend. 69, 56.)

Ueber die Farbstoffe der Rhamnusbeeren. Von W. Stein. — Verf. hat die früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand (diese Zeitschr. N. F. 5, 183) fortgesetzt. Es kam ihm zunächst darauf an, die Beziehungen des Rhamnetins zum Quercetin festzustellen. Dazu wurde das Rhamnetin sorgfältig namentlich von dem sehr schwer vollständig zu entfernenden Fett gereinigt und dann wiederholt verbrannt. Als Mittel aus vielen Analysen ergaben sich die Zahlen 60,736 Proc. C und 4,026 Proc. H. Aus diesen Zahlen glaubt der Verf. die Identität von Rhamnetin und Quercetin folgern

zu dürfen, namentlich da beide Körper auch in ihrem qualitativen Verhalten nur geringe Unterschiede zeigen. Aus der Schmelze des Rhamnetins mit Kalihydrat konnte Stein Phloroglucin und Quercetinsäure darstellen, ganz wie Hlasiwetz das früher für Quercetin beschrieben hatte. Das dabei erhaltene Nebenproduct, welches Hlasiwetz als Alphaquercetin bezeichnet, wich in seinen Eigenschaften etwas ab von dem unter denselben Verhältnissen aus Rhamnetin erhaltenen. Von kochendem Alkohol verlangt 1 Th. Rhamnetin 58,5 Th., Quercetin nur 9 Th., von kaltem Aether verlangt 1 Th. Rhamnetin 76, 1 Th. Quercetin 65 Th. zur Lösung. Diese Schwankungen in der Löslichkeit glaubt der Verf. durch eine ungleiche Reinheit und durch eine verschiedene Dichtigkeit der zum Versuche angewandten Substanz erklären zu können. In den Reactionen gegen höhere Temperatur, Chlorkalk, Eisenchlorid, Kupferacetat, Silbernitrat, Bleiacetat und Natriumhydrat verhielten sich Rhamnetin und Quercetin ganz gleich. Erhitzt man Rhamnetin oder Quercetin mit viel Zucker, etwas gelöschtem Kalk und Wasser und filtrirt, so bekommt man eine im durchfallenden Lichte gelb, im reflectirten Lichte grün erscheinende Lösung. Ein ähnlicher Dichroismus zeigt sich, wenn man die Substanzen in Essigsäure löst und eine Thonerdeverbindung zusetzt, welche durch Essigsäure nicht gefällt wird. Eine alkalische Kupferlösung scheint von Rhamnetin schneller reducirt zu werden, als von Quercetin.

Rhamningummi, der Körper, welcher bei der Spaltung des Rhamnins neben Rhamnetin erhalten wird, bildet, im Vacuum getrocknet, eine gummiartige, gelblich gefärbte Masse, die in Wasser und wässerigem Weingeist löslich, in Aether und absolutem Alkohol unlöslich ist. Bei der Spaltung des Rhamnins durch das Rhamninferment erhielt der Verf. in Procenten des angewandten Rhamnins ausgedrückt 35,09—35,6 Proc. Rhamnetin, von den erhaltenen Producten betrug die Menge des Rhamnetins 36,8 Proc. In dem Rhamnin ist also mehr als 1 At. Rhamningummi mit 1 At. Rhamnetin verbunden, dadurch unterscheidet sich das Rhamnin von Quercitrin, die beiden Stoffe können also nicht, wie der Verf. früher vermuthete, isomer sein. Die Zusammensetzung des Rhamningummis, welches nicht zu den Kohlenhydraten gehört, berechnete Stein, indem er von der Zusammensetzung des Rhamnins die des Rhamnetins abzog und dabei die obigen Verhältnisse bei der Zersetzung des Rhamnins berücksichtigte. So kam er für den bei 90° getrockneten Rhamningummi zu der Formel $C_{12}H_{20}O_{8}$ oder $C_{12}H_{22}O_{9}$.

(J. pract. Chem. 106, 1.)

Ueber die Constitution des Turmalins. Von C. Rammelsberg. — *Turmalin* ist der Name für eine krystallographisch und physikalisch gleich hervorragende Gruppe, deren Glieder bei aller inneren und äusseren Verschiedenheit doch im strengsten Sinne des Wortes *isomorph* sind. Sie enthalten a. *einwerthige Elemente:* H, K, Na, Li — Fl. b. *zweiwerthige:* Mg, Ca, Mn, Fe — O. c. das *vierwerthige:* Si. d. *drei und sechswerthige:* B und Al. Jeder einzelne Turmalin ist eine molecular-isomorphe Mischung analog constituirter Grundverbindungen. Es giebt Turmaline ohne Li oder Fe, Mn, Ca. Der farblose oder blassrothe von Elba enthält 0,2 Proc., der braune von Windischkappel 11,8 Proc. MgO. — Im schwarzen Turmalin von Andreasberg finden wir 17,4 Proc. FeO. Diese qualitative und quantitative Verschiedenheit spricht sich schon in der Farbe des Minerals aus: die Magnesia-Turmaline sind gelb oder braun, die Magnesia-Eisen-Turmaline dunkler braun bis schwarz, die Eisen-Turmaline schwarz, die eisenfreien Mangan-Turmaline roth, röthlich oder farblos u. s. w. Im Gegensatze zu der ungemein entwickelten Mannichfaltigkeit im Einzelnen beherrscht doch ein einfaches Gesetz die Turmalinconstitution im Ganzen. Dieses aus der Untersuchung von 32 Gliedern sich ergebende Gesetz heisst: *Die Turmaline sind Drittelsilikate.* Ihre Grundverbindungen sind immer auf die Silikate

$$\overset{\text{I}}{R}_6SiO_5 — \overset{\text{II}}{R}_3SiO_5 — \overset{\text{VI}}{R}SiO_5$$

zurückzuführen. Sie vertreten also die basischsten Silikate, welche wir mit Sicherheit kennen.

Die Turmalingruppe zerfällt in zwei grosse Abtheilungen. *In der ersten Abtheilung ist das Atomverhältniss* Al : Si = 1 : 2, *in der zweiten ist es* = 2 : 3. Ein Turmalin *der ersten Abtheilung* besteht aus den Drittel-Silikat-Mol. $\overset{I}{R}_3AlBSi_2O_{10}$ und $\overset{II}{R}_3Al_2B_2Si_4O_{20}$.

Sie ist die am meisten vertretene und ihr gehören 25 der untersuchten Turmaline an. Sie geben 30—32 Proc. Thonerde. Ihre Gliederung ist durch das Verhältniss beider Silikat-Mol. gegeben, und da überwiegt das einfachste, das von 1 : 1, wobei $\overset{II}{R}$: Al = 1 : 1 ist, mit 21 Vertretern, und Verf. hat neben ihm, bei 4 anderen (Saar, Elba, Sarapulsk, Goshen) nur das Verhältniss 5 : 2 gefunden, d. h. $\overset{II}{R}$: Al = 2 : 3.

Ein Turmalin *der zweiten Abtheilung* besteht aus den Drittel-Silikat-Mol. $\overset{I}{R}_6Al_6B_4Si_9O_{45}$ und $\overset{II}{R}_3Al_6B_4Si_9O_{45}$. Diese sind die auch in ganzen Krystallen durchsichtigen, farblosen oder schwach grünlich oder röthlich gefärbten oder rothen Turmaline (edler Turmalin). Sie geben 42—44 Proc. Thonerde und sind fast oder ganz eisenfrei, und da sie auch nur wenig Mg und Mn enthalten, so überwiegt hier das Silikat der $\overset{I}{R}$ gleichwie bei den vorigen das der $\overset{II}{R}$. Das Atomverhältniss $\overset{II}{R}$: Al = 1 : 6 (Elba, blassgrün; Schaitansk, roth) 1 : 12 (Rozena; Paris, roth) 1 : 24 (Elba, blassroth und farblos) bezeichnet bei diesen 5 Gliedern das wechselnde Verhältniss zwischen beiden Silikat-Mol. (2 : 1, 5 : 1, 11 : 1).

Zwischen beiden grossen Abtheilungen, d. h. mit einem intermediären Verhältniss von Al : Si liegt der dunkelgrüne Turmalin aus Brasilien und der ihm gleiche von Chesterfield. Im Uebrigen gehorchen auch diese etwa 6 Proc. FeO enthaltenden Glieder dem allgemeinen Gesetz, und man kann aus ihnen eine dritte mittlere Abtheilung bilden, oder, wofür sich Verf. entscheidet, in ihnen nur eine isomorphe Mischung jener beiden sehen. Denn nicht selten sagen die Farben *eines* Turmalinkrystalls, dass er oben und unten oder aussen und innen aus chemisch ungleichen, wenn auch analogen und isomorphen Theilen besteht.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 349.)

Ueber das Euxanthon. Von Adolph Baeyer. — Das Enxanthon, welches Erdmann aus der im jaune Indien enthaltenen Enxanthinsäure erhalten hat, soll nach Gerhardt die Zusammensetznng $C_{10}H_6O_3$ besitzen. Als Enxanthon in Dampfform über erhitzten Zinkstaub geleitet wurde, entstand eine geringe Menge eines halbfesten Kohlenwasserstoffs, der an Diphenyl erinnerte. Verf. versuchte zuert das Euxanthon mit chromsaurem Kali nnd Schwefelsäure zu oxydiren, erhielt aber keine Resultate, weil die Oxydation zu weit ging. Als dagegen die Verbindung mit Kalihydrat geschmolzen wurde, verwandelte sie sich zuerst unter Wasseraufnahme in einen neuen Körper, den Verf. Euxanthonsäure nennen will, und bei stärkerem Erhitzen in Hydrochinon. Da die Zersetzung der Euxanthonsäure erst in sehr hoher Temperatur erfolgt und nur wenig Nebenproducte auftreten, so war es unwahrscheinlich, dass sie 10 Kohlenstoffatome enthalten sollte und wiederholte Verf. deshalb die Analysen des Euxanthons. Hierbei ergaben sich Zahlen, die genau mit der Zusammensetzung von $C_{13}H_8O_4$ übereinstimmen. Mit dieser Formel stehen die von Erdmann untersuchten Substitutionsproducte in viel besserem Einklange wie mit der älteren, und ausserdem wird durch sie das Verhalten des Euxanthons gegen schmelzendes Kali leichter verständlich. Die Formel $C_{13}H_8O_4$ weist nämlich auf einen Kohlenwasserstoff hin, der zwei Benzole enthält, entweder wie im Diphenyl

untereinander oder wie im Benzophenon durch das dreizehnte Kohlenstoffatom verbunden.

Natriumamalgam reducirt Euxanthon nur schwierig, erhitzt man es damit unter Zufügung von wenig Wasser, so erhält man eine farblose Lösung, die auf Säurezusatz einen weissen amorphen Körper fallen lässt, der sich schnell violett färbt.

Die Exanthonsäure besitzt die Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_5$, sie hat nur schwach saure Eigenschaften und giebt mit basisch essigsaurem Blei einen röthlichgelben Niederschlag. In Kali gelöst oxydirt sie sich schnell, überhaupt ist sie viel leichter oxydirbar wie das Euxanthon, mit Eisenchlorid färbt sie sich roth, während Euxanthon damit grün wird. Beim Erhitzen entweicht das Wasser und es sublimirt Euxanthon. Merkwürdiger Weise findet diese Spaltung auch statt, wenn man eine wässerige mit Ammoniak versetzte Lösung kocht. Das Euxanthon scheidet sich dabei in gelben voluminösen Nadeln ab. Die Euxanthonsäure ist in Wasser viel leichter löslich als das Euxanthon, sie krystallisirt daraus beim Abkühlen einer heissen Lösung in Warzen, beim Eimdampfen in langen gelben Nadeln von der Farbe des Euxanthons. (Deut. chem. G. Berlin, 1869, 354.)

Synthese des Picolins. Von Adolf Baeyer. — Destillirt man Acroleinammoniak, so erhält man ein wässeriges ammoniakalisches Destillat und ein basisches Oel. Claus, der sich vor einiger Zeit mit den Producten der trocknen Destillation des Acroleinammoniaks beschäftigt hat, fand, dass das Platindoppelsalz dieser Basis die Zusammensetzung des entsprechenden Picolinsalzes $NC_6H_8Cl.PtCl_2$ besitzt, aber Eigenschaften zeigt, welche nicht im geringsten an das Picolin erinnern. In dem wässerigen Theil des Destillates, welches Claus nicht untersucht hat, ist dagegen eine beträchtliche Menge Picolin enthalten. Man braucht denselben nur mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu behandeln und dann mit Kalilauge zu versetzen, um eine ölige Schicht von Picolin sich auf die Oberfläche erheben zu sehen. Dies Picolin hat ganz dieselben Eigenschaften wie das aus Thieröl und Steinkohlentheeröl gewonnene, es wird nicht von Chromsäure oder rauchender Salpetersäure angegriffen, löst sich in Wasser und besitzt denselben eigenthümlichen Geruch. Das Platindoppelsalz zeigte die Zusammensetzung $NC_6H_7.HCl.PtCl_2$ und verwandelte sich beim Kochen mit Wasser in die von Anderson beschriebenen Salze von Platinbasen. Hiernach ist es höcht wahrscheinlich, dass das von Claus untersuchte gleich zusammengesetzte Oel ein isomeres Condensationsproduct des Picolins ähnlich wie das Parapicolin ist. Die Entstehung des Picolins bei der Destillation thierischer Materien ist nun leicht verständlich. Die Fette liefern Acrolein und daraus bildet sich unter gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und hoher Temperatur das Picolin. Die Entstehung des Picolins aus Acrolein und Ammoniak lässt sich durch folgende Gleichung darstellen: $2C_3H_4O + NH_3 = NC_6H_7 + 2H_2O$.

Das Acroleinammoniak ist ein intermediäres Product, da dasselbe nach den Analysen von Hübner und Genther und von Claus durch Austritt von einem Wasser aus 2 Acrolein und 1 Ammoniak entsteht. Danach sind die beiden aufeinander folgenden Reactionen:

$$2C_3H_4O + NH_3 = NC_6OH_9 + H_2O$$
$$\underset{\text{Acroleinammoniak.}}{NC_6OH_9} = \underset{\text{Picolin.}}{NC_6H_7} + H_2O$$

(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 355.)

Ueber die Abkömmlinge des Naphtalins. Von L. Darmstädter und H. Wichelhaus. — Zur Reinigung der Monobromnaphtalinsulfosäure aus Monobromnaphtalin ist den Verf. die von Otto empfohlene Reinigung derselben mittelst des Bleisalzes unzweckmässig erschienen, da dieses Salz sehr schwer löslich ist. Man neutralisirt besser, wie es schon Laurent

vorgeschlagen, mit kohlensaurem Kalium und reinigt das Kaliumsalz durch Umkrystallisiren. Die freie Säure wird in schönen Nadeln krystallisirt erhalten und schmilzt bei 139°. Die aus α und β Naphtalinsulfosäure dargestellten Producte sind sowohl unter einander als von der ersteren Säure verschieden; die gebromte α Naphtalinsulfosäure ist ein Syrup, der nur sehr allmälig unter der Luftpumpe krystallinisch erstarrt und dann den Schmelzpunct 104° zeigt. Die gebromte β Säure endlich schmilzt bei 62° und ist viel leichter in Aether löslich als die beiden ersten Säuren.

Bei der Darstellung der gebromten α Naphtalinsulfosäure erhält man stets Bromverbindungen des Naphtalins, indem die Sulfogruppe entfernt wird. In der β Säure zeigt diese Gruppe mehr Beständigkeit. Man erhält keine Bibromnaphtalinsäure, sondern nur gebromte Säuren.

Die aus α Naphtalinsulfosäure entstehenden Bibromide sind, wie die Verf. an einem anderen Orte ausführen werden, nicht identisch mit den beiden schon bekannten.

Zur Darstellung der Bicyannaphtaline wurden die Kaliumsalze der verschiedenen Säuren der Destillation mit Cyankalium unterworfen. Der Verlauf der Umsetzung entspricht den Erwartungen; die Ausbeute jedoch keineswegs. Verf. haben dieselbe durch Zusatz von Sand oder Magneteisensand etwas erhöht, bisher aber durchaus nicht zu einer befriedigenden machen können. Den drei so erhaltenen isomeren Cyanüren reiht sich, wie weitere Versuche gezeigt haben, ein viertes an, welches aus der Bisulfosäure erhalten werden kann. Diese Verbindungen sind sämmtlich schön krystallisirende und in Lösungen eigenthümlich fluorescirende Körper. Die letztere Eigenschaft, sowie die gelbgrüne Farbe, welche die Krystalle nach mehrfacher Reinigung noch beibehalten, scheint jedoch nur von einer anhaftenden Verunreinigung herzurühren.

Bicyannaphtalin $C_{10}H_6{}^{CN}_{CN}$ aus Monobromnaphtalinsulfosäure: dünne lange, schwach gelb gefärbte Nadeln, schwerlöslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, Schmelzpunct 204°. *Bicyannaphtalin* aus gebromter α Naphtalinsulfosäure: kleine gelblich gefärbte Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Schmelzpunct 236°. *Bicyannaphtalin* aus gebromter β Naphtalinsäure: kleine Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Schmelzpunct 170°. *Bicyannaphtalin* aus Bisulfosäure: gelbliche Nadeln, sehr schwer löslich in Alkohol, Schmelzpunct 262°.

Verf. haben die erste dieser Cyanverbindungen gewählt, um daraus die Phtalsäure des Naphtalins $C_{10}H_6{}^{CO.OH}_{CO.OH}$, die sie *Bicarbonaphtalinsäure* nennen wollen, darzustellen. Man erhält dieselbe leicht durch Kochen des Cyanürs mit concentrirter Kalilauge und Fällen des gebildeten Kaliumsalzes mit Salzsäure. Sie ist in heissem Wasser ausserordentlich schwer löslich; aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt, stellt sie mikroskopische Nadeln dar, die bei 240° noch nicht schmelzen und kaum gefärbt erscheinen. Ihr Barytumsalz mit 1 At. $\overset{\prime\prime}{Ba}$ krystallisirt mit 2 Molecülen Wasser, ist sehr leicht löslich; es giebt ein hellgelbes, in heissem Wasser kaum lösliches Eisensalz bei Zusatz von Eisenchlorid, ein in Aggregaten von grünen Nadeln sich ausscheidendes Kupfersalz, sowie ein schwerlösliches Blei- und Silbersalz. Die Fluorescenz der Säure tritt am deutlichsten hervor, wenn man eine alkoholische Lösung in Wasser giesst; sie ist der der Chininlösungen täuschend ähnlich.

Beim Erhitzen liefert die Säure geringe Mengen eines Sublimates von sehr abweichenden Eigenschaften, vielleicht unter CO_2 Abgabe.

(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 356.)

Ueber die Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf Stearolsäure. Von S. Marasse. — Wird Stearolsäure mit einem Ueberschuss von

Kalihydrat geschmolzen und die Temperatur so gesteigert, wie dies ohne Zerstörung der Substanz möglich ist, und lässt man die Einwirkung der Hitze möglichst lange andauern, so entsteht nach dem Abscheiden mit Salzsäure eine feste Säure, welche sich leicht aus Alkohol umkrystallisen lässt, nach dem Trocknen bei 100 den Schmelzpunct 53,5—54° zeigt und bei der Elementaranalyse Zahlen giebt, welche mit den für Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ berechneten übereinstimmen (den Schmelzpunct der Myristinsäure fand Plaifair (Ann. Ch. Ph. 37, 152) bei 53,8°.)

Lässt man die Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats bei möglichst niedriger Temperatur vor sich gehen und entfernt man bei der ersten Gasentwicklung die Flamme unter dem Apparat, so entsteht eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure von öliger Beschaffenheit und brauner Farbe. Es gelingt leicht, durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf die Säure zu reinigen. Sie stellt im reinen Zustande ein farbloses Oel dar $C_{16}H_{30}O_2$ (Hypogäsäure oder eine isomere Säure), welches sich an der Luft leicht oxydirt. Die Säure schmilzt bei 21° und erstarrt bei 17°. Alle diese Eigenschaften sind wesentlich von denjenigen unterschieden, welche der Stearolsäure (Schmelzpunct 48°) und der Myristinsäure zukommen.

(Deut chem. G. Berlin 1869. 359.)

Condensationsproducte des Aldehyds; — Crotonaldehyd. Von A. Kekulé. — Die Versuche, deren erste Resultate im Nachfolgenden mitgetheilt werden sollen, sind unternommen, um durch das Experiment die Art der Bindung der Kohlenstoffatome im Benzol festzustellen. Die Structur des Benzols ist definitiv festgestellt, wenn es gelingt das Benzol synthetisch so darzustellen, dass die Art der Synthese über die Art der Bindung der Kohlenstoffatome keinen Zweifel lässt. Wenn also z. B. drei Molecüle Aldehyd sich unter Verlust von nur einem Molecül Wasser condensiren können, und wenn die so erzeugte Verbindung: $C_6H_{10}O_2$, deren Bildung Baeyer beobachtet zu haben glaubt, dann schliesslich Benzol zu erzeugen im Stande ist, so ist jedenfalls die Hypothese, nach welcher bei Ringstellung abwechselnde Bindung der benachbarten C-Atome mit 1 und 2 Werthigkeiten (in bekannter Art) auftritt, unzulässig und die Hypothese, nach welcher jedes C-Atom 3 verschiedene Atome anzieht, wird am wahrscheinlichsten Wenn nämlich 3 Mol Aldehyd sich zu dem Körper $C_6H_{10}O_2$ condensiren, so kann dies nur so geschehen, dass der Sauerstoff des einen Aldehydmolecüls mit 2 Wasserstoffatomen, die zwei verschiedenen Aldehydmolecülen angehört haben, als Wasser austritt. Dadurch bindet sich dann derjenige Kohlenstoff, welcher den Sauerstoff verloren hat, durch je eine Verwandtschaft mit den zwei Kohlenstoffatomen, von welchen sich der Wasserstoff loslöste; denn die Bindung der Kohlenstoffatome muss stets durch diejenigen Verwandtschaftseinheiten erfolgen, welche durch die austretenden Elemente frei werden. Wenn man also in den Formeln die austretenden Atome in Klammern einschaltet, so hätte man:

$$\begin{array}{lcl} H_2(H)C-COH & & H_2C-COH \\ & & \quad | \\ H(O)C-CH_3 & \text{giebt} & H\,C-CH_3 \\ & & \quad | \\ H_2(H)C-COH & & H_2C-COH \end{array}$$

Erfolgt die Condensation des Aldehyds in anderer Weise und wird doch schliesslich Benzol gebildet, so muss, vorausgesetzt, dass sich die Reactionen schrittweise verfolgen lassen, die Structur des Benzols aus der Art der Bildung erschlossen werden können.

Verf. hat sich zunächst bemüht, durch Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd die Verbindung $C_6H_{10}O_2$ darzustellen. Bei wiederholten Versuchen wurde stets eine gewisse Menge eines Körpers erhalten, der den Geruch und annähernd den Siedepunct des sogenannten Acraldehyds besass; gleichzeitig wurde ein krystallisirbares Product beobachtet, welches auf 4 Koh-

stoffatome nur 1 Atom Chlor enthielt. Danach konnte angenommen werden, dass sich zunächst nur 2 Aldehydmoleciile verdichten, und es erschien daher zweckmässig den sogenannten Acraldehyd und den von Lieben durch Einwirkung „schwacher Affinitäten" auf Aldehyd erhaltenen Aldehydäther: C_4H_6O näher zu untersuchen. Da bei Einwirkung grösserer Mengen von Chlorzink auf Aldehyd wohl der Geruch des Acraldehyds auftrat, aber die Masse fast vollständig verharzte, wurde die Menge des Chlorzinks vermindert, und es ergab sich, dass bei längerem Erhitzen von Aldehyd mit wenig Chlorzink und etwas Wasser auf 100° reichliche Mengen eines Productes entstehen, welches alle Eigenschaften besitzt, die Bauer dem Acraldehyd zuschreibt. Eine Wiederholung der von Lieben beschriebenen Versuche führte im Wesentlichen zu einer Bestätigung von Lieben's Angaben; nur zeigten die durch Destillation gereinigten flüchtigeren Theile des Productes durchaus nicht die Unbeständigkeit und Verharzbarkeit, von der Lieben spricht. Beide Operationen liefern übrigens genau dasselbe Product und derselbe Körper entsteht auch bei gemässigter Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd. In reinem Zustande ist die Verbindung eine farblose, höchst stechend riechende Flüssigkeit, die bei 103° bis 105° siedet. Sie besitzt die von Lieben angegebene Zusammensetzung, aber sie ist kein Aether des Aldehyds, sondern vielmehr der Aldehyd der Crotonsäure. Schon durch freiwillige Oxydation an der Luft geht sie in feste, bei 73° schmelzende Crotonsäure über; Silberoxyd erzeugt crotonsaures Silber, aus welchem ebenfalls bei 73° schmelzende Crotonsäure abgeschieden werden kann. Die Bildung des Crotonaldehyds erklärt sich leicht durch folgendes Schema:

$$\begin{array}{l} H(O)C - CH_3 \\ H(H_2)C - COH \end{array} \text{ giebt } \begin{array}{l} HC - CH_3 \\ \| \\ HC - COH \end{array} \text{ gleich } H_3C - CH = CH - COH$$

Sie lässt über die Structur der festen Crotonsäure keinen Zweifel, während die vor Kurzem von Stacewicz (diese Zeitschr. N. F. 5, 321) ausgeführte Synthese die Constitution der flüssigen Crotonsäure feststellt:

$$\underset{\text{feste Crotonsäure}}{H_3C - CH = CH - CO_2H} \qquad \underset{\text{flüssige Crotonsäure}}{H_2C = CH - CH_2 - CO_2H}$$

Dass auch Bertagnini's Synthese des Zimmtaldehyds nach demselben Schema erfolgt, bedarf kaum der Erwähnung; bei der Synthese der Zimmtsäure aus Bittermandelöl und Acetylchlorid wird offenbar zunächst Zimmtsäurechlorid gebildet, welches sich dann durch das bei der Condensation austretende Wasser in Säure umwandelt.

Auch die Constitution des Mesitäthers kann jetzt mit ziemlicher Sicherheit angegeben werden; man hat:

$$\begin{array}{l} CH_3 - C(O) - CH_3 \\ C(H_2)H - CO - CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C = CH - CO - CH_3$$

Wird Crotonaldehyd mit Phosphorsuperchlorid behandelt, so entsteht ein flüssiges, ätherartig riechendes Bichlorid: $C_4H_6Cl_2$. Es siedet bei 125° bis 127°, und besitzt das spec. Gew. 1,131. Alkoholische Kalilösung eliminirt einen Theil des Chlors und erzeugt eine Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser und den Geruch der gechlorten Kohlenwasserstoffe besitzt. Die Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht beendigt; er hat offenbar die Zusammensetzung C_4H_5Cl. Bei seiner Bildung tritt jedenfalls nochmals Kohlenstoffbindung ein, und man kann hoffen, aus diesem Chlorid durch nochmaligen Austritt von Chlorwasserstoff das vielgesuchte Diacetylen zu gewinnen:

$$\underset{\text{neues Chlorid}}{\begin{array}{l} H\ C = CH \\ \quad | \qquad | \\ H_2C - CHCl \end{array}} \qquad \underset{\text{Diacetylen}}{\begin{array}{l} HC = CH \\ \ | \qquad | \\ HC = CH \end{array}}$$

Wenn Crotonaldehyd mit Salzsäuregas gesättigt wird, so scheiden sich bald weisse Krystalle aus, die durch directe Addition der Salzsäure entstehen. Bei ihrer Bildung lösen sich die doppelt gebundenen Kohlenstoffe

und es entsteht durch Eintritt von Chlor und Wasserstoff Chlorbuttersäurealdehyd: C_4H_7ClO; eine in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Sie schmilzt bei 96—97° und ist mit Wasserdämpfen kaum flüchtig. Bei geeigneter Oxydation wird der Aldehyd voraussichtlich β-Chlorbuttersäure liefern; Versuche mit Chromsäure gaben neben einer chlorhaltigen Säure viel Essigsäure.

Derselbe Chlorbuttersäurealdehyd wird auch, wie oben schon angedeutet, bei Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd gebildet. Dabei entsteht indess, oder entstand wenigstens bei manchen Operationen, eine andere chlorhaltige Verbindung, die mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und grosse wohlausgebildete Krystalle darstellt. $5C_2H_4O + 2HCl - 2H_2O = C_{10}H_{18}O_3Cl_2$. Wenn der Crotonaldehyd sich mit gewöhnlichem Aldehyd in derselben Weise verdichtet, wie es zwei Aldehydmolecüle thun, so muss dies nach folgendem Schema geschehen:

$$\begin{array}{l} H_3C - CH = CH - C(O)H \\ \qquad\qquad\qquad H(H_2)C - COH \end{array} \quad \text{gleich} \quad H_3C{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}COH$$

Gelingt es dann, dem so erzeugten Aldehyd gradezu Wasser zu entziehen, oder können aus dem entsprechenden Chlorid zwei Chlorwasserstoff weggenommen werden, so wird wohl Benzol entstehen, und das Benzol ist dann nothwendig so constituirt, wie es die erste vorgeschlagene Hypothese annimmt. In der Art, wie 3 Mol. Aceton, also wahrscheinlich durch Condensation von Mesitäther mit Aceton, Phoron bilden. Eine Reaction, die wohl nach folgendem Schema verläuft:

$$\begin{array}{lcl} H_3C - C(O) - CH_3 & & H_3C - C - CH_3 \\ \quad C(H_2)H - C(O) - CH_3 & = & \qquad \| \\ \qquad C(H_2)H - CO - CH_3 & & \qquad CH - C - CH_3 \\ & & \qquad\qquad \| \\ & & \qquad\qquad CH - CO - CH_3 \end{array}$$

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 365.)

Vorlesungsversuche. Von Fr. Kessler. — 1. Die Entzündung des Gemisches aus H und Cl durch die Flamme des in NO verbrennenden CS_2 ist einigermassen unbequem. Man bedient sich natürlich besser des Magnesiumlichtes. 2. Mit brennendem Magnesiumdraht kann man ebenfalls schnell den C-Gehalt des CO_2-Gases zeigen, wenn man ihn in einen damit gefüllten Cylinder einsenkt. Zusatz von etwas HNO_3 nach erfolgter Reaction zur Auflösung der gleichzeitig abgeschiedenen Magnesia ist zweckmässig, um die Flocken von C deutlich sichtbar zu machen. 3. Magnesium scheint auch weiter zu brennen in H_2O-Gas, wenn man in einem weithalsigen Kolben Wasser so heftig als möglich ins Kochen bringt und dann den Magnesiumdraht brennend eintaucht. 4. Die Verbrennung von Magnesium in N_2O und NO erfolgt, wie vorauszusetzen, ebenso leicht und mit verstärkter Lichtentwicklung, wie von Phosphor. In CO aber verlöscht brennendes Magnesium. In H_2S und SO_2 brennt es weiter. 5. Das Schwimmen von Seifenblasen auf CO_2-Gas geht mit dem geringsten Aufwande von CO_2-Gas, so dass man dazu einen kleinen permanenten CO_2-Entwickler gebrauchen kann, wenn man die CO_2 in den Hals eines grossen Trichters einleitet. Dass die Seifenblasen von ausserordentlicher Grösse erhalten werden aus einer mit viel Glycerin und etwas Ammoniak versetzten Lösung von Schmierseife, ist bekannt. (Deut. chem. G. Berlin 1869, 369.)

Ueber Diazocyanbenzol. Von Peter Griess. — Das von Hofmann durch Reduction des Nitrobenzonitrils und vom Verf. bei der trocknen Destillation des Additionsproductes $C_7H_5(NH_2)O_2, 2CN$ erhaltene Cyananilin (Amidobenzonitril), verhält sich gegen salpetrige Säure ganz ebenso wie Bromanilin, Nitranilin u. s. w. Lässt man die salpetrige Säure in Gegen-

wart von viel überschüssiger Salpetersäure auf Cyananilin einwirken, so bildet sich Salpetersäure-Diazocyanbenzol ($C_6H_3(CN)N_2, NHO_3$), welches in explosiven Nadeln oder Prismen krystallisirt, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Durch Zusatz von Platinchlorid zur wässerigen Lösung dieser Verbindung bildet sich ein aus rothgelben Nadeln bestehender Niederschlag, welchem wahrscheinlich die Formel $2(C_6H_3(CN)N_2), 2HCl, PtCl_4$ zukommt. Das entsprechende Goldsalz fällt zunächst ölig aus, verwandelt sich aber bald in zarte schmale Blättchen. Mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure versetzt, liefert die wässerige Lösung von Salpetersäure-Diazocyanbenzol ein in gelbrothen undeutlichen Prismen krystallisirendes Perbromid, welches sich bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak nach folgender Gleichung zersetzt:

$$\underset{\text{(Perbromid)}}{C_6H_3(CN)N_2, HBr_3} + 4NH_3 = \underset{\text{(Diazocyanbenzolimid)}}{\left.\begin{matrix}(C_6H_3(CN)N_2)''\\ H\end{matrix}\right\}N} + 3NH_4Br.$$

Das so entstehende Diazocyanbenzolimid ist fast unlöslich in Wasser. In warmem Alkohol ist es leicht löslich und krystallisirt daraus in prachtvollen, zolllangen, hellschwefelgelben Nadeln, die bei 57° C. schmelzen und sich beim stärkeren Erhitzen unter Verpuffung zersetzen. Wird das oben erwähnte Platinsalz mit trockner Soda gemengt, in einer Retorte erhitzt, so destillirt Chlorcyanbenzol (Chlorbenzonitril), $C_6H_4(CN)Cl$ (Ann. Ch. Pharm. 106, 35), welches in weissen, bei 39° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Vermischt man die wässerige Lösung des Salpetersäure-Diazocyanbenzols mit Jodwasserstoffsäure, so entsteht Jodbenzonitril nach der Gleichung: $C_6H_3(CN)N_2, NO_3H + HJ = C_6H_4(CN)J + N_2 + NHO_3$. Das Jodbenzonitril (Jodcyanbenzol) ist leicht löslich in Alkohol und Aether und unlöslich in Wasser. Es krystallisirt in fast weissen Nadeln, die bei 41° C. schmelzen. Es besitzt, wie das Benzonitril, einen bittermandelölartigen Geruch.

(Dent. chem. G. Berlin, 1869, 369.)

Ueber einige Derivate des Anethols. Von A. Ladenburg. — Es gelingt, das dem Anethol zugehörige Phenol, das Anol, abzuscheiden, und zwar durch längeres Erhitzen von gereinigtem Anisöl mit frisch geschmolzenem Kali. Nach dem Zusatz von Wasser scheidet sich eine kleine Menge Oel ab, welche unverändertes Anethol ist, während ein Kalisalz in Lösung bleibt, aus dem das Anol durch eine Säure abgeschieden werden kann. Bei dieser Zersetzung muss jede Erhitzung vermieden werden, weil man sonst ein schwarzes Oel erhält, das bald verharzt. Bei vorsichtigem Arbeiten fällt das Anol $C_9H_{10}O$ als gelbe Flocken aus, die aus heissem Wasser in weissen glänzenden Blättchen krystallisiren. Das Anol schmilzt bei 92,5°, löst sich in Alkohol, Aether und Chloroform, krystallisirt aber daraus nicht immer, sondern geht namentlich beim Stehen an der Luft in eine braune Flüssigkeit über, die in heissem Wasser unlöslich ist. Der Siedepunct des Anols liegt gegen 250°. Durch sein Verhalten gegen Kalihydrat ist das Anol als in die Gruppe der Phenole gehörend charakterisirt. Der Chlorphosphor verhält sich gegen Anisöl wie freies Chlor und es entsteht neben PCl_3 und HCl eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_{11}ClO$. Krant und Aelsmann geben an, bei dieser Reaction eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_{12}Cl_2$ erhalten zu haben (J. pr. Chem. 77, 490).

Das Chloranethol ist eine etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit, die bei niederer Temperatur erstarrt und bei — 6° schmilzt, bei 257° siedet, dabei aber etwas HCl ausstösst; das spec. Gew. ist 1,1154 bei 0°. Die Verbindung ist gegen manche Reagentien sehr beständig, so wird sie z. B. durch essigsaures Kali selbst bei hoher Temperatur nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Kali verliert sie übrigens HCl und geht in einen Körper von der Formel $C_{10}H_{10}O$ über. Dieser ist schwer von den letzten Mengen Chlor zu befreien: selbst nach wiederholter Destillation über Na waren noch Spuren des Halogens nachweisbar. Diese Verbindung ist eine zwischen 240 und

242° siedende Flüssigkeit, die keinen Niederschlag mit ammoniakalischem Kupfer und Silber giebt, die in Wasser unlöslich ist und einen angenehmen Geruch besitzt. Chloranethol zersetzt sich erst gegen 250° mit essigsaurem Silber; wird das Product der Destillation unterworfen, so geht es grösstentheils bei der Temperatur des Chloranethols über, welches auch die Hauptmenge des Destillats bildet, während ein Theil desselben krystallinisch erstarrt. Dieser Körper ist sublimirbar, löst sich in kohlensauren Alkalien, wird durch HCl wieder gefällt, krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln und schmilzt bei 175°, welche Eigenschaften denselben als Anissäure characterisiren. Wird Anisöl selbst oder das Additionsproduct, welches dasselbe mit HCl bildet (Cahours, Ann Chim. Phys. [3] 2, 274) der Einwirkung des Natriumamalgams unterworfen, so konnte aus dem Product durch Fractioniren eine zwischen 220 und 224° siedende Flüssigkeit erhalten werden, welche bei der Analyse Zahlen gab, die zwischen denen des Anethols und eines Körpers liegen, der 2H mehr enthält. — Weiter wurde zu Anethol, das mit Aether verdünnt war, Brom gesetzt; die Farbe des letzteren verschwindet ohne merkliche HBr-Entwicklung. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine krystallisirte Masse zurück, die HBr ausstösst und sehr zerfliesslich ist. Nach dem Umkrystallisiren wurde sie in hübschen Nadeln erhalten, die gegen 75° schmelzen und einen der Formel $C_{10}H_{12}Br_2O$ nahe entsprechenden Bromgehalt besitzen. Ein Versuch, aus diesen ein Acetat darzustellen, misslang. Vielleicht lassen sich die Bromatome durch H ersetzen.

(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 371.)

Ueber die Chrysophansäure. Von Fr. Rochleder. — Chrysophansäure, welche bei 100° C. getrocknet die Zahlen $C_{10}H_8O_3$ gab, welche bei den früheren Analysen des Verf. erhalten wurden, gab bei 115° C. getrocknet die Zahlen, welche der Gerhardt'schen Formel entsprechen. Die Säure hält also bei 100° getrocknet Wasser zurück. Die Menge dieses Wassers ist nicht bedeutend, so dass die Formel der bei 100° C. getrockneten Säuren $4(C_{14}H_{10}O_4) + OH_2$ zu schreiben wäre. Die Chrysophansäure aus Rhabarber enthält *Emodin*. Kocht man die Emodin haltende Chrysophansäure mit Sodalösung und filtrirt siedend heiss ab, so bleibt die Chrysophansäure beinahe ganz ungelöst, alles Emodin geht mit blutrother Farbe in Lösung und wird durch Säuren aus dieser Lösung in amorphen gelben Flocken gefällt, die durch Umkrystallisiren aus 80 Proc. Alkohol haltendem siedendem Weingeist rein erhalten werden. Die Farbe des Emodins ist nicht so hellgelb, wie die Farbe der Chrysophansäure, sondern hat einen Stich ins orangefarbige.

Mittelst Umkrystallisiren aus 90 Proc. Alkohol haltendem siedendem Weingeist reinigt man die durch kohlensaures Natron von Emodin befreite, mit Wasser gewaschene Chrysophansäure leicht. Die so gereinigte Säure giebt Zahlen bei der Analyse, welche der Formel $C_{14}H_{10}O_4$ entsprechen.

(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 373.)

Ueber das Diphenyl. Von Robert Brönner. — Verf. beobachtete das Auftreten von Diphenyl gelegentlich der Darstellung von Benzol aus Benzoësäure bei einer Temperatur, die eben zur Zersetzung des benzoësauren Calciums hinreichte. Verf. vermuthet, dass bereits Chancel (Ann. Ch. Parm. 80, 285) Diphenyl als Nebenproduct bei der Darstellung von Benzophenon erhalten habe; ebenso, dass Pelletier und Walter's Metanaphtalin aus Fichtenharztheer (Ann. Ch. Pharm. 23, 153 u. 28, 301) Diphenyl sei

(Ann. Ch. Pharm. 151, 50.)

Neue Synthese der Salicylsäure und ihrer Homologen.

Von G. Vogt.

Vor einiger Zeit (Bull. soc. chim. 10, 221) haben wir, Herr Oppenheim und ich, durch die Synthese des Resorcins gezeigt, dass das Chlorphenyl, welches durch schmelzendes Kali sich nicht verändert, von letzterem Reagens leicht angegriffen wird, wenn man es in die entsprechende Sulfosäure verwandelt.

In der Hoffnung die Homologen des Resorcins zu erhalten, habe ich das gechlorte Toluol und Xylol derselben Behandlung unterworfen. Das Resultat war jedoch ein ganz anderes; an der Stelle von Orcin und βOrcin haben sich Salicylsäure und Kresotinsäure gebildet.

Gechlortes Toluol wurde mit rauchender Schwefelsäure in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler erhitzt. Nach der Lösung des Chlorürs wurde mit Wasser verdünnt und so lange Barytlösung hinzugegeben, als noch ein Niederschlag entstand, sodann filtrirt und mit kohlensaurem Kalium neutralisirt. Durch nochmaliges Filtriren und Eindampfen wurde das Salz $C^7H^6ClSO^3K$ in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten. Wenn man die Flüssigkeit vollständig mit Baryt sättigt, so verliert man viel des schwer löslichen Barytsalzes. Das so erhaltene Kaliumsalz wurde mit $2^1/_2$ Theilen Kalihydrat in einer Silberschale geschmolzen; die Masse bräunte sich und entwickelte zuletzt Wasserstoffgas, das Zeichen einer Oxydation. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, Salzsäure im Ueberschuss zugegeben und mit Aether ausgezogen. Dieser liess bei dem Abdestilliren eine braune Flüssigkeit zurück, welche stark nach Phenol roch und nicht krystallisirte. Durch Behandeln mit kohlensaurem Kalium wurde ein Kaliumsalz gemacht, vom Unlöslichen abfiltrirt, mit Salzsäure die Säure in Freiheit gesetzt und mit Benzol geschüttelt. Nach dem Verdampfen des Benzols blieb eine hellbraune Flüssigkeit, welche sich bald mit Krystallen erfüllte. Diese zwischen Papier ausgepresst und mehrmals in Wasser umkrystallisirt waren Salicylsäure, welche durch Analyse, Eisenreaction und Schmelzpunct (156^0 gefunden anstatt 158^0) erkannt wurde.

Die Ausbeute ist sehr gering und die Reinigung der Säure schwierig, wegen des auf Kosten der Salicylsäure in grosser Menge gebildeten Phenols, welches hartnäckig der Säure anhängt und deswegen den Schmelzpunct herabdrückt.

Bei Anwendung von gebromten Toluol wurde dasselbe Resultat erhalten.

Gechlortes Xylol derselben Behandlung unterworfen, hat mir Kresotinsäure geliefert. Nur ist hier die Ausbeute grösser und die Reinigung der Schwerlöslichkeit der Säure wegen viel leichter.

Nachdem man die geschmolzene Masse in Wasser getragen und mit Salzsäure übersättigt, krystallisirt schon beim Erkalten der Flüssigkeit Kresotinsäure aus, die abfiltrirt und einmal aus Wasser umkrystallisirt vollständig rein war. Durch Ausziehen der Mutterlauge

mit Aether erhält man eine weitere Quantität einer weniger reinen Säure. Die Kresotinsäure krystallisirt in langen Prismen, welche bei 148° schmelzen; sie ist schwer in Wasser löslich und giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung; sie kann sublimirt werden; bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich.

Die Kresotinsäure ist zuerst von Kolbe und Lautemann (Ann. Ch. Pharm. 115, 157) durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Kressylol erhalten worden. Nach dem Wenigen, was sie darüber angeben, scheint meine Säure mit der ihrigen identisch zu sein; nur im Schmelzpunct ist ein kleiner Unterschied, er liegt nach ihnen bei 153°.

Gebromtes Xylol giebt ebenfalls Kresotinsäure.

Was nun die Erklärung dieser Thatsachen anbetrifft, so ist dieselbe sehr einfach, wenn man annimmt, dass, sobald der Benzolkern Chlor oder Brom enthält, der Schwefelsäurerest SO^3H, Wasserstoff in dem Methyl des Toluens oder in der Seitenkette ersetzt. Von den Formeln $C^6H^3\begin{cases}Cl\\CH^3\\SO^3H\end{cases}$ $C^6H^4\begin{cases}Cl\\CH^2SO^3H\end{cases}$ wird also die letztere die Constitution der erhaltenen Sulfosäure ausdrücken und man kann sie Chlorosulfobenzylsäure nennen. Durch Behandeln mit Kali wird in der Säure das Chlor und der Rest SO^3H durch Hydroxyl ersetzt und es entsteht der Körper $C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2OH\end{cases}$, welcher sofort unter dem oxydirenden Einfluss des Kalis sich unter Wasserstoffentwicklung und Sauerstoffaufnahme in Salicylsäure verwandelt.

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2OH\end{cases} + KHO = C^6H^4\begin{cases}OH\\COOK\end{cases} + H^4.$$

Für das Xylol werden wir die Constitution der Sulfosäure, des daraus zunächst entstehenden Körpers und der Kresotinsäure durch folgende Formeln ausdrücken können

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^2SO^3H\\Cl\end{cases}; \quad C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^2OH\\OH\end{cases}; \quad C^6H^3\begin{cases}CH^3\\COOH\\OH\end{cases}.$$

Zur weiteren Bestätigung der Constitution dieser Sulfosäuren haben wir, Herr A. Henninger und ich, begonnen, dieselben nach der schönen Synthese von Strecker durch Behandeln des gechlorten Chlorbenzyls $C^6H^4Cl.CH^2Cl$ mit schwefligsaurem Kali darzustellen und die Säuren, nach den zwei Methoden bereitet, einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen.

Wir wollen noch bemerken, dass wir das sulfobenzylsaure Kali, erhalten aus Chlorbenzyl und schwefligsaurem Kali, mit Kalihydrat geschmolzen und Benzoësäure erhalten haben.

Paris, im August 1869. Würtz'sches Laboratorium.

Kurzer Bericht über die Einwirkung der Stickstoff-Oxyde auf Terpene.

Von N. Bunge aus Kiew.

Vor ungefähr 30 Jahren hat Cahours (Ann. chim. phys. [3] 2, 305) veröffentlicht, dass Stickstoffoxyd mit dem Terpen des Bitterfenchelöls sich verbindet, wobei ein Körper von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}(NO)_4$ entsteht.

Da diese Verbindung der Formel nach als ein Nitrosokohlenwasserstoff angesehen werden kann, und da uns bis jetzt kein einziger Nitrosokohlenwasserstoff bekannt ist, so hielt ich es nicht für uninteressant Cahours' Verbindung näher zu untersuchen, und erhielt dabei Resultate, die von den von Cahours veröffentlichten sehr abweichen.

1. Reines Stickstoffoxyd bildet mit dem Terpen des Bitterfenchelöls keine Verbindung; es wird sogar von dem Terpen kaum absorbirt.

2. Führt man die Operation in Gegenwart von Luft aus,* leitet man das Stickstoffoxyd ins Terpen, welches in einem offenen Gefäss z. B. in einem Becherglase sich befindet, ein, so bildet sich die von Cahours beschriebene Verbindung.

3. Reine Untersalpetersäure, aus *chlorfreiem* salpetersaurem Bleioxyd entwickelt, wird reichlich vom Terpen des Bitterfenchelöls absorbirt. Es bildet sich aber dabei keine krystallinische Verbindung.

4. Schüttelt man das Terpen des Bitterfenchelöls mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kali, zu welcher man allmälig gewöhnliche Essigsäure zusetzt, so verwandelt sich nach einiger Zeit die ölige Schicht in eine aus sehr kleinen Nadeln bestehende krystallinische Masse.

5. Die nach 2. und 4. erhaltenen Verbindungen sind identisch und haben alle von Cahours beschriebenen Eigenschaften. Ihre Zusammensetzung ist aber nicht wie Cahours angiebt $C_{15}H_{24}(NO)_4$, sondern $C_{10}H_{15}(N_2O_3)$, was mit der Bildungsweise dieser Verbindung übereinstimmt.

6. Ein geeignetes Reductionsmittel für diese Verbindung aufzufinden gelang mir nicht. Die Angabe von Chiozza (Gerhardt, Chim. org. 3, 357) über das Verhalten der in Rede stehenden Verbindung zu Schwefelammonium kann ich nicht bestätigen.

7. Gewöhnliches Terpentinöl und das Terpen aus dem Copaivabalsam geben, mit salpetrigsaurem Kali und Essigsäure behandelt, keine krystallinische Verbindungen.

8. Wendet man in Versuch 3., anstatt chlorfreien, chlorhaltiges salpetersaures Bleioxyd oder ein Gemenge von reinem salpetersaurem Bleioxyd und Chlorblei an, so wird das Terpen des Bitterfenchelöls bald trübe und es scheidet sich ein krystallinisches Pulver ab, dessen Menge beim Zusatz von schwachem Alkohol sich vermehrt. Diese Verbindung, mit Alkohol gewaschen, ist ein fast weisses krystalli-

nisches Pulver, unlöslich in Wasser, kaum löslich in absolutem Alkohol und Aether, etwas mehr löslich in Kohlenwasserstoffen.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung kann, wie es scheint, durch die Formel $C_{10}H_{14}NO_2Cl$ ausgedrückt werden.

9. Das Terpen des Copaivabalsams giebt eine analoge Verbindung.

Weitere Untersuchungen über diesen chlorhaltigen Körper behalte ich mir vor.

Die oben angeführten Versuche werden in russischer Sprache ausführlich veröffentlicht werden.

Berlin, im August 1869.

Laboratorium des Herrn Prof. Baeyer.

Bildung von grünem Mangansulfid auf nassem Wege.

Von F. Muck.

Durch Fällung erhaltenes fleischrothes, noch feuchtes MnS wird beim Erhitzen grün. Das Product kann nicht wasserfreies MnS, wie es in bekannter Weise auf trocknem Wege erhalten wird, sondern muss Oxysulfid sein, denn beim Erhitzen im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom wird nach meinen Beobachtungen Wasser zersetzt, da sehr bald Schwefeldampf auftritt, welcher nur von Dissociation von Schwefelwasserstoff herrühren kann. $\begin{matrix} Mn_2S & S \\ O & H_2 \end{matrix}$

Genther erwähnt die Grünfärbung beim *Gefrieren* der Flüssigkeit, in welcher fleischrothes MnS suspendirt ist (Jen. Ztschr. f. Med. u. Naturw. 2, 127).

In den Sitzungsberichten der niederrh. Ges. f. Natur- u. Heilk. zu Bonn (Heft 1, März, April) theilte ich ausführlich die äusserst leicht erfolgende Bildung von grünem MnS mit beim Behandeln von Manganoxalat mit Schwefelammonium oder auf Zusatz desselben zu einer heissen ammoniakalischen Lösung von Manganammoniumoxalat, aber *nicht* bei Anwendung der entsprechenden Kalium- oder Natriumverbindungen.

Das fleischrothe MnS zeigt sich bei 2—300facher Vergrösserung völlig amorph, das grüne dagegen als bestehend aus grünlich durchscheinenden quadratisch begränzten Täfelchen.

Ebend. machte ich vorläufige Mittheilung über das Verhalten des fleischrothen MnS gegen Ammoniumsalze, welche die Fällung des Mangans durch Schwefelammonium theilweise oder ganz verhindern (Terreil, diese Zeitschr. N. F. 4, 337 u. How, 5, 414). MnS löst sich in allen Ammoniumsalzen leicht; aber der Vorgang ist nicht stets der gleiche; nach vorläufigen Versuchen, z. B. für Ammoniumoxalat:

$C_2O_4(NH_4)_2 + \begin{matrix} Mn & S \\ C_2O_4 & (NH_4)_2 \end{matrix}$, für Ammoniumsulfat aber: $SO_4\left\{\begin{matrix} Mn & S \\ NH_2 & H_2 \\ NH_4 & \end{matrix}\right.$.

In beiden Fällen resultiren klare Lösungen. Im ersteren aber enthält die gelbe Lösuug sämmtlichen Schwefel als Ammoniumsulfid, und überschüssiges Ammoniumsulfid fällt daraus *grünes* MnS. Im zweiten Falle dagegen entweicht sämmtlicher Schwefel als Schwefelwasserstoff, und aus der farblosen Lösung, welche wahrscheinlich ein Salz von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}NH_2Mn\\NH_4\end{matrix}\right\}SO_4$ enthält, fällt Ammoniumsulfid fleischrothes MuS.

In Heft 2 ders. Ztschr. erwähnte ich der Mittheilung How's (diese Zeitschr. N. F. 5, 414) über das Verhalten oxalsäurehaltiger Manganlösungen gegen Ammoniumsulfid insofern, als How hierbei die Bildung von *grünem* MnS auffälligerweise *nicht* beobachtet hat, oder wenigstens nicht erwähnt. Es mag dies durch den Umstand zu erklären sein, dass — wie ich a. a. O. betone — Salmiak je nach vorhandener Menge die Bildung von grünem MnS beeinträchtigt oder gänzlich verhindert.

Bei Darstellung einer grösseren Menge von fleischrothem MnS beobachtete ich 12 Stunden nach erfolgter Fällung partielle, sehr intensive Grünfärbung des Niederschlags. Die Umwandlung war bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gegangen und unabhängig von dem Einfluss des Sonnenlichts, wie in dieser Richtung angestellte Versuche auf's Entschiedenste ergaben.

Die letztbeschriebene Beobachtung erscheint um so beachtenswerther, als die Bildung von grünem MnS unter scheinbar ganz gewöhnlichen Bedingungen erfolgt war, d. h. unter wenig anderen als sie bei Analysen gewöhnlich gegeben sind. Allerdings pflegt man dort vor der Fällung viel Salmiak zu der meist ziemlich verdünnten Lösung zu setzen, während ich eine ziemlich concentrirte Lösung von Chlorid direct mit Ammoniumsulfid fällte. In einschlägiger Literatur ist mir nur ein Passus bekannt, welcher einer Farbenveränderung des fleischrothen MnS in etwas bestimmterer Weise Erwähnung thut, ohne jedoch hierfür eine für alle Fälle richtige Deutung zu geben. In Rose's Handbuch Aufl. 6, Bd. 1, 231 nämlich heisst es: „Es ist indessen hierbei zu bemerken, dass die eigenthümliche Farbe des Schwefelmangans in sehr vielen Fällen nicht rein erscheint. Schon wenn die Lösung sehr viele Salze, namentlich ammoniakalische enthält, ist das gefällte Schwefelmangan nicht rein fleischroth, sondern weiss-gelblich, und bei selbst unwägbaren Spuren von Eisen oder Kupfer erscheint es graulich.“

Meine Manganpräparate waren völlig frei von allen anderen durch Schwefelammonium fällbaren Metallen. Vielfältig widerholte Versuche damit ergaben Folgendes:

Mit überschüssigem Schwefelammonium gefällt, liefern:

1. *Sehr verdünnte kalte* Lösungen von Chlorid und Sulfat fleischrothes MnS, welches selbst nach Wochen *nicht die mindeste Tendenz zu Grünfärbung* zeigt.

2. Dieselben *heissen* Lösungen *flockige*, sehr hellgrün gefärbte Niederschläge, besonders Sulfatlösung, aus welcher das Sulfid mit der Farbe des graugrünen Chromoxydhydrates fällt.

3. Dieselben *concentrirten* Lösungen anfänglich fleischrothe Niederschläge, welche aber schon in der Kälte innerhalb weniger Minuten missfarbig und in kurzer Frist unter enormer Volumverminderung mehr oder weniger dunkel flaschengrün und pulverig werden.

4. Die vorigen Lösungen mit sehr viel Salmiak versetzt weit langsamer aber um so dichteres fast schwarzgrünes MnS. — Dieser sehr dichte, trockne, ein schwarzes Pulver darstellende Niederschlag lässt sich schon mit blossem Auge als krystallinisch erkennen. Die mikroskopische Untersuchung (welcher sich Herr Dr. H. Kormann gütigst unterzog) ergab bei 200—300 facher Vergrösserung das vorwiegende Vorhandensein regelmässig achtseitig begränzter Täfelchen, welche, weit vollkommener ausgebildet, den früher von uns auch hier wieder beobachteten quadratischen Täfelchen entsprechen, und als durch eine vermehrte Flächencombination zu betrachten sind.

Nachstehende feste Salze verhalten sich gegen Schwefelammonium wie folgt:

5. Chlorid wird schon in der Kälte rasch in grünes Sulfid umgewandelt, Sulfat weit langsamer; Nitrat endlich (sowie dessen Lösungen) thun dies höchstens spurweise.

6. Phosphat und Oxalat liefern rasch grünes Sulfid.

7. Carbonat dagegen *nur* fleischrothes, *niemals* grünes Sulfid.

Sehr eigenthümlicherweise zeigt fleischrothes MnS auch unter den sonst günstigsten Bedingungen, z. B. bei Fällung concentrirter Chloridlösung (in der Kälte wenigstens) nicht die mindeste Tendenz zur Grünfärbung, so lange *nicht alles* Mangan gefällt ist, wogegen die Grünung unfehlbar auf nachherigen Zusatz von überschüssigem Schwefelammonium eintritt.

Das von mir zuerst aus Manganammoniumoxalat dargestellte und analysirte grüne Sulfid gab im trocknen Schwefelwasserstoffstrom erhitzt 7,43 Proc. Wasser ab. Alle heller gefärbten und weniger dichten grünen Sulfidniederschläge scheinen Gemenge des grünen krystallinischen und amorphen fleischrothen zu sein. Das erstere zeichnet sich vor dem letzteren durch bedeutend geringere Löslichkeit in Ammonsalzen und Essigsäure aus.

Mit Kalium- oder Natriumsulfiden verschiedener Schwefelungsstufen erhielt ich *niemals* grünes Sulfid.

Gefrierversuche mit fleischrothem MnS, welches aus verdünnten Lösungen gefällt war, und daher, wie unter 1. erwähnt, sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert erhält, gaben mir nie das von Geuther mitgetheilte Resultat. Ich halte mich hiernach und nach allem vorstehend Mitgetheilten zu dem Schluss berechtigt, dass bei der von Geuther beobachteten Grünfärbung die Temperaturerniedrigung ganz irrelevant war.

Bonn, im August 1869.

Ueber Zersetzungsverhältnisse des Sulfocarbanilids und verwandter Körper.

Von V. Merz u. W. Weith.

Wir erwähnten in dieser Zeitschrift (N. F. 4, 612), dass nascirender Wasserstoff aus Zink und Salzsäure Sulfocarbanilid entschwefele, die Reaction jedoch weiter greife, so dass man nicht, wie zu erwarten war, Methylendianilin, sondern, abgesehen von Schwefelwasserstoff und Sumpfgas, offenbar secundär, nur Anilin erhält. Es lag nahe, die weitere Spaltung des zunächst gebildeten Methylendianilins dem Vorhandensein freier Säure zuzuschreiben, weshalb wir nun mit möglichst neutralen Lösungen operirten der Art, dass Natriumamalgam in die heisse alkoholische Sulfocarbanilidlösung eingetragen und das gebildete Alkali durch fortwährend überschüssige Kohlensäure entfernt wurde. In der That entwickelte sich viel Wasserstoff, und zwar offenbar lebhafter wie bei Anwendung einer Zink-Salzsäuremischung. Das Resultat war jedoch nicht das erwartete. Ausser Anilin und geringen Mengen eines in Schwefelkohlenstoff, nicht in Alkohol und Wasser löslichen Körpers — vermuthlich Methylensulfür — liess sich kein weiteres Reactionsproduct nachweisen. Das Sulfocarbanilid war ganz so wie in saurer Lösung, unter Bildung von Anilin, Sumpfgas und Schwefelwasserstoff, zersetzt worden.

Versuche, Methylendianilin durch Einleiten von Wasserstoff oder Antimonwasserstoff in geschmolzenes Sulfocarbanilid zu erhalten, lieferten zwar ein negatives Resultat, gaben jedoch in ihrer weitern Entwicklung durch Anbahnung anderer Versuche unerwarteten Aufschluss über die Natur des früher (diese Zeitschr. N. F. 4, 513) als Tricarbohexanilid von uns beschriebenen Körpers, in welchem hiernach ein neues Triphenylguanidin und zwar das eigentliche symetrische Triphenylguanidin erkannt wurde.

Triphenylguanidin und das sogenannte Tricarbohexanilid differiren in der That nur wenig in der procentischen Zusammensetzung. Auch stimmen die früher (diese Zeitschr. N. F. 4, 609) mitgetheilten Analysen besser mit der Formel des Triphenylguanidins, wie folgende Uebersicht zeigt.

	Tricarbohexanilid	Triphenylguanidin	Gefunden
Kohlenstoff	79,59	79,44	79,43
Wasserstoff	6,12	5,93	6,45
Stickstoff	14,29	14,63	14,60

Die vermeintlichen zweisäurigen Hexanilidsalze müssen als einsäurige Guanidinverbindungen aufgefasst werden. So ergeben sich statt der Formeln: $C_{39}H_{36}N_6.2HCl$; $C_{39}H_{36}N_6.2HNO_3$; $C_{39}H_{36}N_6.2H_2SO_4$ u. s. w. die Formeln: $C_{19}H_{17}N_3.HCl$ (gefd. 88,73 u. 11,28, ber. 88,72 und 11,28 Proc. Base und Salzsäure); $C_{19}H_{17}N_3.HNO_3$ (gefd. 81,97, ber. 82,00 Proc. Base); $C_{19}H_{17}N_3.H_2SO_4$ (gefd. 74,29 u. 25,07, ber. 74,55 u. 25,43 Proc. Base und Schwefelsäure).

Tricarbohexatoluid ist nach Obigem selbstverständlich Tritolyl-

guanidin $C_{22}H_{23}N_3$. Gefd. a. a. O. 80,16, 7,35, 12,80, ber. 80,24, 6,99, 12,77 Proc. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff.

Wir werden bei Besprechung der verschiedenen Entstehungsweisen des Triphenylguanidins vom Entwicklungsgang unserer Untersuchung wenigstens theilweise abweichen und erwähnen zunächst der Zersetzung des Sulfocarbanilids beim Erhitzen, da sich die Bildung des Triphenylguanidins aus Sulfocarbanilid hierbei am unmittelbarsten erklärt.

Wie in den Lehrbüchern steht, soll Sulfocarbanilid unverändert flüchtig sein. Um diese Angabe zu prüfen, haben wir, veranlasst durch die zuvor beobachtete leichte Zersetzung des Sulfocarbanilids beim Erhitzen im Wasserstoffstrom oder mit Anilin, Sulfocarbanilid der Destillation unterworfen. Hierbei entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff. Wird in einem Kolben mit langer Röhre erhitzt, so sieht man eine bewegliche Flüssigkeit rasch aufwärts steigen. Sie kann, indem man das aufgesetzte Rohr in einiger Höhe seitwärts biegt, leicht in grösserer Menge gesammelt werden. Es ist Schwefelkohlenstoff. 100 Grm. Sulfocarbanilid lieferten genug, um sämmtliche Eigenschaften, den Siedepunct zu 46°, den characteristischen Verbrennungsact u. s. w. mit aller Bequemlichkeit zu constatiren. Auch ergab sich die Identität mit Schwefelkohlenstoff an der reichlichen Bildung von Rhodan- und Schwefelammonium beim Stehen der Flüssigkeit mit alkoholischer Ammoniaklösung. (Diese Reaction dürfte zum Nachweis selbst kleiner Schwefelkohlenstoffmengen geeignet sein, doch ist etwa 24 stündiges Stehen erforderlich.) Längere Zeit erhitztes Sulfocarbanilid erstarrt beim Erkalten zur amorphen glasartigen Masse, welche, neben einer festen Base und etwas Anilin, noch unveränderten Schwefelharnstoff enthält. Wir lösten die Masse in wenig salzsäurehaltigem Weingeist, vermischten mit viel Wasser, worauf abgeschiedenes Sulfocarbanilid filtrirt und die feste Base im Filtrat durch überschüssiges Ammoniak gefällt wurde. Sie präcipitirt theils in weissen Flocken, theils in weichen harzartigen Klumpen, welche bald erhärten. Ein näheres Studium dieses Körpers ergab dessen völlige Identität mit der früher als „Ticarbohexanilid" (jetzt Triphenylguanidin) bezeichneten Base. Krystallform, Eigenschaften (Schmelzpunct 143) und Zusammensetzung waren ganz dieselben. Gefd. 79,55, 6,03 Proc. Kohlenstoff und Wasserstoff, ber. für Triphenylguanidin (siehe a. a. O.) Metallgehalt des Platindoppelsalzes 19,95, ber. für die Guanidinverbindung 20,01 Proc. Platin.

Die Bildung eines Körpers von der Structur des Hexanilids aus dem Sulfocarbanilid unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff ist undenkbar, während alle Zersetzungsverhältnisse für das Entstehen eines Triphenylguanidins sprechen. Zunächst zerfällt ein Theil des Schwefelharnstoffs in Phenylsenföl und Anilin; diese reagiren mit noch intactem Sulfocarbanilid unter Bildung von Triphenylguanidin und Schwefelkohlenstoff resp. Schwefelwasserstoff. Senföl und Anilin lassen sich übrigens direct nachweisen, wenn man

Sulfocarbaniliddämpfe in verdünnter Salzsäure auffängt und so der Regeneration von Harnstoff zuvorkommt. Wird das ungelöste Destillat von der anilinhaltigen sauren Flüssigkeit getrennt und mit Wasser destillirt, so hinterbleibt Sulfocarbanilid, während merkliche Senfölmengen übergehen.

Die Umwandlung des Schwefelharnstoffs in Guanidin erfolgt also in 2 Stadien, wobei das 2. Stadium 2 gleichmässig entwickelte, scharf getrennte Richtungen aufweist.

$$N\left\{\begin{matrix}CS\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}CS\\C_6C_5\end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right.$$

$$N_2\left\{\begin{matrix}CS\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix}CS\\C_6H_5\end{matrix}\right. = CS_2 + N_3\left\{\begin{matrix}\overset{IV}{C}\\(C_6H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right.$$

$$N_2\left\{\begin{matrix}CS\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right. = H_2S + N_3\left\{\begin{matrix}\overset{IV}{C}\\(C_6H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right.$$

Sulfocarbanilid zerfällt übrigens schon unter dem Siedepuncte des Anilins. Nach mehrstündigem Erhitzen auf circa 160° waren reichliche Mengen von Triphenylguanidin entstanden.

Während einer Stunde im gelinden Sieden erhaltenes Sulfocarbanilid gab, auf die veränderte Harnstoffmenge bezogen, 66,7 Proc. der theoretischen Ausbeute an Basis; circa 1/4 der angewandten Substanz war unverändert geblieben. Wurde das Anilid im Antimonwasserstoff oder Wasserstoffstrom erhitzt, so verlief die Zersetzung rapider, aber ohne merklich gesteigerten Betrag. Wir erhielten c. p. 67 und 68 Proc. von der theoretischen Basismenge. Die Gase scheinen demnach an der Zersetzung nicht zu participiren. Antimon war in der Reactionsmasse nicht nachzuweisen.

Sulfocarbtoluid spaltet sich beim Erhitzen wie das Anilid. Das hierbei entstandene Tritolylguanidin stimmte mit dem früher beschriebenen Tricarbohexatoluid vollständig überein. Schmelzpunct 123°, Metallgehalt des Platindoppelsalzes 18,24 Proc., ber. für die Guanidinverbindung 18,44 Proc. Ausbeute an Tritolylguanidin bei einem Versuche 71,5 Proc. der theoretischen Menge.

Wie das Sulfocarbanilid verhält sich beim Erhitzen auch das Carbanilid. (Wir haben diese Verbindung aus Harnstoff und Anilin nach der vortrefflichen Methode von Baeyer dargestellt.) Da erhitztes feuchtes Carbanilid, nach Hofmann, unter Bildung von Kohlensäure und Anilin zerfällt, so benutzten wir scharf getrocknete Substanz. Auch diese liefert beim Erhitzen reichlich Kohlensäure, der Rückstand erstarrt beim Erkalten glasartig. Er enthält neben etwas Anilin viel Triphenylguanidin, welches, wie üblich, isolirt wurde und mit der Base aus dem Schwefelharnstoff in allen Puncten übereinstimmte. Schmelzpunct 142—143°. Wassergehalt des krystallisirten Chlorhydrats 5,29 statt

5,27, Salzsäuregehalt der trocknen Verbindung 11,25 statt 11,28 Proc. Platingehalt des Doppelsalzes 19,89 statt 20,01 Proc.

Offenbar begegnen wir bei dieser Guanidinbildung ähnlichen Phasen wie bei der Bildung aus Sulfocarbanilid. Zunächst zerfällt das Carbanilid in Carbanil und Anilin, welche auf noch unveränderten Harnstoff unter Bildung von Kohlensäure und von Wasser einwirken.

$$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}CO\\C_6H_5\end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right.$$

$$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix}CO\\C_6H_5\end{matrix}\right. = CO_2 + N_3\left\{\begin{matrix}\overset{iv}{C}\\(C_6H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right.$$

$$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right. = H_2O + N_3\left\{\begin{matrix}\overset{iv}{C}\\(C_6H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right.$$

Die Ausbente an Triphenylguanidin war auffallend gross, insofern das entstandene Wasser auf Carbanil und Carbanilid zersetzend einwirken muss. Sie betrug, als Carbanilid drei Stunden lang im Sieden erhalten worden war, 72 Proc. der theoretischen Menge.

Triphenylguanidin entsteht ferner als Chlorhydrat beim Schmelzen von Sulfocarbanilid und Chlorblei. Wird mit wenig Weingeist ausgezogen, mit viel Wasser vermischt und das Filtrat verdunstet, so krystallisirt reines Chlorhydrat. Wassergehalt 5,38 Proc.; Salzsäuregehalt der trocknen Verbindung 11,15; Metallgehalt des Platindoppelsalzes 19,92 Proc. Die isolirte Base war nach Zusammensetzung und allen Eigenschaften Triphenylguanidin. Gefd. 79,50, 6,28 Proc. Kohlenstoff und Wasserstoff, ber. s. a. a. O.

Die Bildung des Chlorhydrats erfolgt vermuthlich, wie unten angeführt, insofern beim Erhitzen von Sulfocarbanilid mit Chlorblei reichlich Schwefelkohlenstoff entsteht und Chlor ausser im Chlorhydrat in organischer Verbindung nicht nachzuweisen war.

$$3\,N_2\left\{\begin{matrix}CS\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right. + PbCl_2 = 2\,N_3\left\{\begin{matrix}\overset{iv}{C}\\(C_6H_5)_3.HCl\\H_2\end{matrix}\right. + CS_2 + PbS.$$

Die scheinbare Beobachtung, dass Sulfocarbanilid durch Wasserstoff leicht entschwefelt wird, veranlasste uns, auch Anilin einwirken zu lassen, um so Triphenylguanidin zu erhalten. Es entstand jedoch das vermeintliche Tricarbohexanilid. Schmelzpunct 142; Platingehalt des Doppelsalzes 19,85 Proc. Wir vermutheten daher, dass ausserdem ein schwefelhaltiger Körper entstanden sei, was um so berechtigter schien, als der Versuch, eine geschwefelte Base durch blosses Erhitzen von Anilin und Schwefel darzustellen, eine solche in der That ergab.[1])

1) Schwefel wird von heissem Anilin leicht gelöst. Beim Sieden entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff. Wurde überschüssiger Schwefe

Indessen zeigte eine genauere Prüfung bald, dass die Reactionsmasse von Anilin und Sulfocarbanilid ausser Anilin und noch intactem Schwefelharnstoff nur das vermeintliche Tricarbohexanilid enthalte, dieses also ein isomeres Triphenylguanidin sein müsse, was auch die hierdurch inducirten, schon angeführten weiteren Versuche bestätigten.

Sulfocarbanilid und überschüssiges Anilin entwickeln beim Erhitzen Ströme von Schwefelwasserstoff, daneben entsteht aber Schwefelkohlenstoff, so dass ausser der prädominirenden Anilin-Sulfocarbanilidreaction die Senföl-Schwefelharnstoffreaction auch hier eintritt. (Siehe bezüglich der Triphenylguanidinbildungen frühere Gleichungen S. 585, 586). Das Quantitative der beiden Reactionen ist offenbar vom Verhältniss der Ingredientien und auch wohl von der Temperatur abhängig. Ausbeute an Triphenylguanidin bei einem Versuche 73 Proc. der theoretischen Menge.

Um Verlusten durch verflüchtigten Schwefelkohlenstoff vorzubeugen, haben wir gleiche Mol. Sulfocarbanilid und Anilin im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Doch wurde hierbei, wie so häufig anderwärts, wegen Anwesenheit sämmtlicher Spaltungsproducte, eine bestimmte quantitative Gränze der Zersetzung nicht überschritten. So blieb bei 8 stündigem Erhitzen auf 180—190° die Hauptmenge des Sulfocarbanilids intact und waren nur 12 Proc. von der theoretischen Menge an Base entstanden.

Die Umsetzung der Schwefelharnstoffe mit Ammoniakbasen dürfte einen Weg bieten, um trisubstituirte, bei Anwendung von Ammoniak disubstituirte Guanidine zu erhalten. Schwefelharnstoff und wohl auch der gewöhnliche Harnstoff (siehe Bildung von Guanidin aus Biuret: Ann. Ch. Pharm. 124, 333) sollten beim Erhitzen für sich, reichlicher im Ammoniakstrom, das normale Guanidin liefern. — Mono- und disubstituirte Guanidine entstehen nicht unwahrscheinlich beim Erhitzen von Schwefelharnstoff und dessen Monoderivaten mit Senfölen resp. Cyansäureäthern. Gleiche Umwandlungen dürften auch die gewöhnlichen Harnstoffe zeigen. Wir beabsichtigen einige Versuche in dieser Richtung anzustellen.

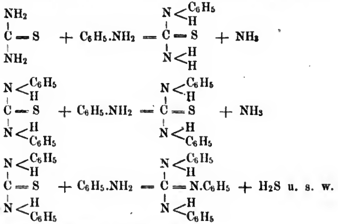
---

genommen, so erstarrt das Ganze nach längerem Kochen beim Erkalten zu einer dunklen harten Masse, welcher verdünnte siedende Salzsäure eine geschwefelte Base entzieht, die sich indessen bis jetzt nicht krystallisiren liess. Die Anilin-Schwefelreaction ist übrigens keine isolirte. Acetanilid, Rosanilin, Naphtalin, Stearinsäure, Glycerin u. s. w. entwickeln mehr oder weniger lebhaft, zum Theil massenhaft, Schwefelwasserstoff. Leicht flüchtige beständige Körper, wie Benzol, lassen sich in Reaction bringen, wenn man ihre Dämpfe durch siedenden Schwefel leitet. Nähere Mittheilungen über das Verhalten des Schwefels zu organischen Körpern werden später folgen.

Strömt trockner Wasserstoff durch geschmolzenen Schwefel, so entsteht Schwefelwasserstoff ganz merklich schon im teigigen, reichlicher im siedenden Schwefel. Der directen Bindung von Schwefel und Wasserstoff erwähnen ältere Lehrbücher, so etwa vor 20—30 Jahren, während in fast allen neueren das Gegentheil steht. Cossa (D. chem. G. 1, 117) hat übrigens schon auf die Unrichtigkeit der neueren Angaben bezüglich des Verhaltens von Wasserstoff und siedendem Schwefel hingewiesen.

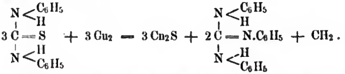
Sulfocarbanilamid und Anilin gaben beim Erhitzen kein disubstituirtes Guanidin, sondern, unter massenhafter Entwicklung von Ammoniak, dem nur spärlich Schwefelwasserstoff beigemengt war, zunächst Sulfocarbanilid (Schwefelgehalt 14,05, ber. 14,03 Proc.; Schmelzpunct des mehrfach umkrystallisirten Anilids 144°), welches später der Triphenylguanidinwandlung anheimfällt.

Da nun Sulfocarbanilamid selbst aus Rhodanammonium und Anilin (Schiff), offenbar unter Zuvorbildung von Schwefelharnstoff erhältlich ist, so liefert eine durchgreifende Anilin-Schwefelharnstoffreaction successiv: Sulfocarbanilamid, Sulfocarbanilid und Triphenylguanidin.



Diese Reactionen dürften typisch sein.

Nach Erkenntniss des Tricarbohexanilids als ein Triphenylguanidin musste der Entschweflungsformel des Sulfocarbanilids durch Kupfer eine andere Fassung gegeben werden. Da die Kupfersulfürbildung schon beim ersten Sintern des Sulfocarbanilids erfolgt, so kann eine zuvorgehende Spaltung in Anilin und Senföl hier nicht angenommen werden. Als einfachsten Ausdruck einer Zersetzung auf Triphenylguanidin hin, hat man wohl die Formel:

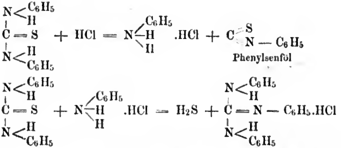


Es tritt aber nur sehr wenig Gas auf; das Methylen muss also weitere Veränderungen erleiden, resp. auch unter Bildung wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe veranlassen. In der That entstehen viele schmierige Nebenproducte, so dass die Ausbeute an Triphenylguanidin 30—40 Proc. des theoretischen Betrags nicht überschreitet. Tritolylguanidin wurde noch weniger erhalten, wogegen sehr viel Toluidin auftrat.

Wir erwähnten schon früher (diese Zeitschr. N. F. 4, 613), dass Sulfocarbanilid (resp. Toluid) bei 160—170° durch concentrirte Salzsäure unter Bildung von Kohlensäure, Anilin und Schwefelwasserstoff zersetzt werde und auch kleine Mengen einer festen Base entstehen. Spaltungsversuche bei niedrigerer Temperatur gaben überdies reichliche Quanta eines heftig riechenden Oeles, welches als Phenylsenföl erkannt wurde. Schwefelgehalt 24,00, ber. 23,70 Proc. Siedepunct, wie von Hofmann angegeben, bei 222°.[1]) Auch erstarrte das Oel mit Anilin bald zu Sulfocarbanilid. Wird fauden den Schmelzpunct dieses Sulfocarbanilids sowie den des Präparats aus Anilin und Schwefelkohlenstoff abweichend von den bisherigen Angaben, um 4° höher — bei 141°.

Leicht und elegant entsteht Phenylsenföl, wenn Sulfocarbanilid mit überschüssiger concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler siedet. Nach wenigen Augenblicken erfüllt sich das Kühlrohr mit Oeltropfen. Das Sulfocarbanilid wird breiig und ist nach kurzer Zeit in Senföl und Anilinchlorhydrat übergegangen. Gleichzeitig entweicht etwas Schwefelwasserstoff. Nach 30—40 Minuten wird der Kühler gekehrt und das Senföl abdestillirt. — Ausser Senföl und Anilin entstehen kleinere Mengen der erwähnten festen Base, welche sich als Triphenylguanidin auswies. Schmelzp. 141°; Metallgehalt des Platindoppelsalzes 19,91 Proc.

Wir haben also bei der Spaltung des Sulfocarbanilids durch concentrirte Salzsäure zwei parallel laufende Processe, wie dies folgende Gleichungen zeigen:



Die Ausbeute an Senföl bei dieser expeditiven Methode ist so bedeutend, dass das Verfahren besonderer Empfehlung zur Darstellung

1) Wie leicht bei thermometrischen Bestimmungen Irrthümer unterlaufen, zeigte auffallend die Ermittellung dieses Siedepunctes, insofern ein Thermometer aus renommirter Fabrik, welches die beiden Fundamentalpuncte scharf zeigte und auch für Anilin genau bei 182° einstand, für Phenylsenföl 215 (corr.), auf Naphtalin revidirt für dieses 211 (corr.) statt 218° Siedepunct angab, so dass die Fehlergrösse für ein Intervall von kaum 40° 7° betrug. Es wäre überhaupt wünschenswerth, dass billig und leicht zu erhaltende Substanzen, wie Amylalkohol, Anilin, Naphtalin, Benzoësäure u. s. w., mittelst Luftthermometern endgültig auf den Siedepunct (in Glasgefässen) geprüft würden, um an der Hand solcher Constanten die Laboratoriumsthermometer zuweilen normiren zu können.

des interessanten Körpers verdient. — Beispielsweise gaben 100 Grm. Sulfocarbanilid 47 Grm. Senföl und ausserdem 14 Grm. Triphenylguanidin. Hiernach beträgt die Ausbeute an Phenylsenföl 79,3 Proc. der theoretischen Menge. Ein zweiter Versuch gab nahezu gleiche Resultate.

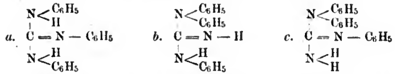
Analog, aber schwieriger, wie Sulfocarbanilid wird die Toluidverbindung durch wässerige Salzsäure zerlegt. Unter gewöhnlichem Druck erfolgt die Zersetzung beim Kochen nur sehr langsam. Man muss längere Zeit auf 140—150° erhitzen. Durch Destillation des Reactionsproductes mit Wasser erhielten wir beträchtliche Mengen eines farblosen Oeles von anisartigem Geruch, welches bald langnadlig erstarrte. Schwefelgehalt 21,20, ber. für Tolylsenföl 21,47 Proc. Wir haben der Schilderung dieses Körpers durch Hofmann (Deut. chem. Ges. 1868, 173) nichts hinzuzufügen. Sulfocarbtoluid aus Tolylsenföl und Toluidin schmolz wie die durch Toluidin und Schwefelkohlenstoff erhaltene Verbindung bei 173°. Sell hat (Ann. Ch. Pharm. 126, 161) 164° angegeben. Einmal geschmolzenes Toluid wurde schon unter 160° flüssig und erlangte den normalen Schmelzpunct erst nach längerer Zeit. — Auch bei der Zersetzung des Sulfocarbtoluids durch wässerige Salzsäure entsteht ein Guanidin resp. Tritolylguanidin. Wassergehalt des krystallisirten Chlorhydrates 4,72, ber. 4,69 Proc.; Salzsäuregehalt 10,14, ber. 9,99 Proc.

Carbanilid wird von concentrirter siedender Salzsäure nicht, bei 150—160° ziemlich langsam zersetzt. Ausser Anilin und Kohlensäure war ein weiteres Zersetzungsproduct bis jetzt nicht nachzuweisen.

Die Bildung von Triphenylguanidin bei der geschilderten Sulfocarbanilidspaltung durch Salzsäure ist an das Vorhandensein dieses Harnstoffs gebunden. Phenylsenföl wird durch siedende wässerige Salzsäure, wie schon Hofmann angegeben hat, kaum verändert. Auch bei 120° ist die Wirkung fast Null, während bei 160—170° eine mässig rasche Zersetzung, unter Bildung von Anilin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, eintritt. Triphenylguanidin war nicht entstanden.

Wir wollen noch erwähnen, dass Triphenylguanidin als Chlorhydrat auch beim Erhitzen von Phenylsenföl mit Anilinchlorhydrat entsteht. Durch Zusatz von Anilinchlorhydrat zu Sulfocarbanilid wurde die Guanidinausbeute nicht merklich gesteigert.

Anlässlich der Constitution unseres Triphenylguanidins ist hervorzuheben, dass Hofmann (Ann. de Chim. Phys. [3] 54, 197) durch Erhitzen von Anilin und Kohlenstoffchlorid bereits eine Base von derselben Zusammensetzung erhalten hat, die er Carbotriphenyltriamin später Triphenylguanidin nannte. Unsere Base erinnert indessen in Nichts an diesen Körper. Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse des Chlorhydrats und Platindoppelsalzes sind durchaus andere. Die Theorie lässt übrigens drei verschiedene Triphenylguanidine voraussehen, wie beistehende Formeln andeuten.

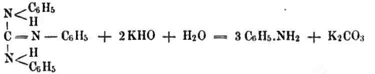


Spaltungsversuche mit Alkalien dürften die Structurverhältnisse der isomeren Basen am besten erkennen lassen. *a* kann nur Anilin geben, *b* und *c* werden ausserdem noch Diphenylamin und Ammoniak liefern. Lassen sich *b* und *c* äthyliren, so würde auch hier an den dann verschiedenen Spaltungsproducten die Constitution a posteriori zu erkennen sein. Wir haben unser Triphenylguanidin mit concentrirter kohlensäurefreier Kalilauge erhitzt und das Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Die Spaltung erfolgt sehr glatt und liefert von 170° an viel Oel. Wesentliche Nebel liessen sich im Salzsäureapparat nicht bemerken. Auch wurde der trockne Verdampfungsrückstand von kaltem absolutem Alkohol ohne Residuum leicht gelöst. Ammoniak war somit nicht entstanden, was eine Platinbestimmung bestätigte. Gefd. 32,95, ber. für das Platindoppelsalz des Anilins 32,98 Proc. Platin.

Unsere Base enthält demnach möglichst gleichmässig im Molecul vertheilte Benzolreste — ist symetrisches oder *α* Triphenylguanidin.

Wir erwähnen noch, dass die Guanidinspaltung keine Gase ergab und der alkalische Rückstand ausser Spuren organischer Residua nur Kohlensäure enthielt.

Der Process erfolgte somit nach der Gleichung:



Wie durch Kalilauge wird unsere Base bei hoher Temperatur auch durch concentrirte Salzsäure zerlegt. Doch haben wir eine Abweichung beobachtet, insofern bei einer früheren Zersetzung ein sich bläulich entzündendes Gas entstanden war, das bei wiederholten Versuchen nicht wieder erhalten wurde. Ausser Anilin entsteht demnach auch hier im Wesentlichen nur Kohlensäure.

Tritolylguanidin wird c. p. genau entsprechend zersetzt.

Das Triphenylguanidin zeigt mit Oxydationsmitteln einige bemerkenswerthe Farbenreactionen. Wir erwähnen nur Folgendes: Erhitzt man eine verdünnte Lösung des Chlorhydrates mit der circa $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Kaliumchlorat und wenig Salzsäure, so erfolgt zunächst gelbliche, nach einiger Zeit grünliche Färbung, worauf dunkle Flocken entstehen, die beim Schütteln leicht aufschwimmen und von Alkohol schön violett gelöst werden. Dünnere Schichten der Lösung sind im

durchfallenden Licht schön granatroth, dickere undurchsichtig. Wurde die Menge des Kaliumchlorats gesteigert, so spielen die Töne der alkoholischen Lösung zunächst immer mehr ins Rothe, dann ins Gelbliche. Mit sehr viel Kaliumchlorat erhitztes Triphenylguanidin secernirt weisse Flocken, die sich beim anhaltenden Kochen tingiren und compacte ziegel- bis krapprothe Partien bilden. Auch diese wurden durch Weingeist und zwar malagafarben gelöst.

Aehnlich wie Kaliumchlorat wirken Hypochloride und andere Oxydationsmittel. Chlorwasser veranlasst selbst in sehr verdünnten Lösungen des Guanidinchlorhydrates eine sofortige weissliche Trübung, die beim Erhitzen in's Fleisch- bis Lilafarbene umschlägt. Wurde eine concentrirte Lösung genommen, so sammelt sich die Trübung — auch beim Schütteln — in weissliche bis gelbliche Flocken — vermuthlich gechlortes Triphenylguanidin.

Sämmtliche nach den geschilderten verschiedenen Methoden erhaltene Guanidinpräparate zeigten die angeführten Farbenreactionen völlig übereinstimmend, bis in's kleinste Detail.

Würde unsere Base technischer Verwendung fähig sein, so kann die Darstellung im Grossen keine Schwierigkeiten bieten. Es ist wohl selbstverständlich, dass Bildung des Sulfocarbanilids und Triphenylguanidinwandlung zusammengezogen werden können. Langsam durch siedendes Anilin streichender Schwefelkohlenstoff wird mehrentheils absorbirt. Hat genügende Einwirkung stattgefunden, wobei zunächst immer Sulfocarbanilid entsteht, so wird schliesslich der Uebergang in Guanidin durch längeres Erhitzen mit überschüssigem Anilin vollständig gemacht. Da alle Residua des Processes wieder unmittelbar reactionsfähig sind, so dürften Triphenylguanidin und Homologe, zunächst der Anilinreihe, die wohlfeilsten organischen Basen werden.

Triphenylguanidin, das für sich destillirt, wird, namentlich wenn die Dämpfe hoch zu steigen haben, merklich zersetzt. Dagegen ist die Destillation im Gasstrome oder besser noch im Vacuum zu empfehlen, um die Base leicht und ohne wesentlichen Verlust zu reinigen.

Zürich, August 1869.
Universitätslaboratorium.

Nachschrift. Als der vorliegende Aufsatz expedirt werden sollte, kam uns Hofmann's Abhandlung „Bemerkungen über die Entschwefelungsproducte des Diphenylsulfocarbamids" (Deut. ch. Ges. 2, 455) in die Hände. — Wir finden an unserer Abhandlung nichts zu ändern, erwähnen jedoch, dass mehrere der hier angeführten Resultate in einem Vortrage „über Reactionen des Schwefels" schon am 22. Juni der hiesigen chemischen Gesellschaft vorgelegt wurden. Was diese Resultate betrifft, so dürfte folgender Abriss einer Mittheilung unseres Correspondenten Herrn Meister an die Berliner Zeitschrift zu Händen des Herrn Dr. Wichelhaus die beste Auskunft geben:

„In der Sitzung der chemischen Harmonika vom 22. Juni referirten die Herrn Merz und Weith über neue Bildungsweisen des Tricarbohexanilids.

Geringe Mengen dieses Körpers entstehen bei der Zersetzung von Sulfocarbanilid durch wässerige Salzsäure, grössere — als Salzsäure-Verbindung — bei Aufnahme einer Chlorblei-Sulfocarbanilidschmelze in Weingeist unter Bildung von Nebenproducten. Wird trockner Wasserstoff durch siedendes Sulfocarbanilid geleitet oder Sulfocarbanilid mit Anilin erhitzt, so entsteht in beiden Fällen, unter Schwefelwasserstoffentwicklung, Tricarbohexanilid. Sulfocarbtoluid und Wasserstoff gaben c. p., neben Schwefelwasserstoff, das correspondirende Tricarbohexatoluid. Triphenylguanidin war unter den Producten der Anilin-Sulfocarbanilidreaction nicht nachzuweisen u. s. w."

Wir vermutheten eben, dass Wasserstoff wie ein Metall — Anilin aber unter Bildung eines geschwefelten Körpers auf Sulfocarbanilid in solcher Weise entstehe, was um so plausibler schien, da der Versuch, Anilin direct zu schwefeln, eine schwefelhaltige Base in der That ergab. Diese kommt, wie sich bald zeigte, in der Reactionsmasse von Anilin und Sulfocarbanilid nicht vor, wodurch wir nothwendig zur Ueberzeugung gelangen mussten, dass das Hexanilid nichts Anderes sei als ein Isomeres des erwarteten bekannten, auf Grundlage seiner Entstehungsweise bisher für symetrisch gehaltenen (Kekulé's Lehrb. 2, 623; Strecker 538 u. s w.) Triphenylguanidins. — Auf unsern Wunsch ersuchte Herr Meister Herrn Wichelhaus, den oben citirten Passus „wegen wünschbarer Abänderungen" vorläufig zurückzuhalten und blos die Versuche directer Schwefiung publiciren zu lassen, was auch (Deut. chem. G. 2, 341) geschah.

Ueber die Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Chinin.

Von Dr. G. Kerner.

(Vorläufige Mittheilung.)

Bei Gelegenheit von Versuchen über den Einfluss grosser Chiningaben auf den normalen Stoffwechsel, über deren Resultat ich in Pflüger's Archiv, — als Fortsetzung zu den daselbst gegebenen „Beiträgen zur Kenntniss der Chininresorption" — berichten werde, habe ich mehrmals im Chininharn, neben dem unzersetzt oder in amorpher Modification ausgeschiedenen Alkaloide, Spuren eines krystallinischen Körpers wahrgenommen, welcher in seinen Reactionen vielfach mit denen des Chinins übereinstimmte, *ohne jedoch den bittern Geschmack des Letzteren zu zeigen.* In der Absicht diesen Körper unter den künstlichen Oxydationsproducten des Chinins aufzusuchen, stu-

dirte ich die Einwirkung des übermangansauren Kalis auf das Alkaloïd und gewann dabei eine Substanz, welche sich ebenfalls durch das Fehlen des bitteren Chiningeschmackes und den Mangel an entschieden basischen Eigenschaften auszeichnet und die Zusammensetzung eines *Dihydroxyl-Chinins* besitzt.

Die Einwirkung des Hypermanganates auf Chinin verläuft verschieden, je nach der Temperatur und Concentration der angewandten Alkaloïdlösungen und der Menge des Oxydationsmittels. Im Allgemeinen ist zu erwähnen, dass schon bei Anwendung von wenig Hypermanganat ($^1/_2$: 1) unter Bräunung, Wärmeentwicklung und Ausscheidung von Manganhyperoxyd die Spaltung *eines* Theils der Base in Ammoniak, Kohlensäure und kohlenstoffreiche schmierig harzige Körper eintritt, während ein *anderer* Theil des Alkaloïdes entweder *ganz* unverändert oder in amorpher Modification erhalten bleibt und ein *dritter* Antheil *in den neuen Körper übergeht.* Fährt man unter Steigerung der Temperatur auf 100⁰ mit dem Zusatz von übermangansaurem Kali fort, bis auf 1 Theil Chinin 8—10 Theile verbraucht sind, beziehungsweise keine Entfärbung von Hypermanganat mehr stattfindet, so wird die Base vollständig verbrannt, wobei nur Ammoniak und Kohlensäure (keine Oxalsäure) neben etwas huminartiger Substanz als Endglieder der Zersetzung auftreten. — Auch während der *intermediären* Spaltung konnte ich bis jetzt, auch bei sorgfältiger Beobachtung in verschlossenen, mit eudiometrischen Apparaten verbundenen Gefässen keine Bildung von andern flüchtigen Ammoniakbasen wahrnehmen; aus stark alkalischen Lösungen wird reines Ammoniak, beim Ansäuern mit Mineralsäuren nur Kohlensäure entbunden und im Rückstande finden sich, nach Abscheidung des Manganhyperoxydes, des neuen Körpers, noch etwa unzersetzten Alkaloïdes, nur gemischte harzige, für eine nähere Untersuchung wenig zugängliche Producte.

Von der neuen Substanz erhält man die grösste Ausbente — 20—30 Proc. des angewandten Chinins — bei Einhaltung folgender Verhältnisse der Darstellung. 1 Theil Chinin purum wird in überschüssiger Salpetersäure oder Salzsäure gelöst, die Lösung, welche in 100 Cc. etwa 1,0 Grm. Chinin enthält, auf 50 - 60⁰ erwärmt und in dieselbe eine concentrirte Solution von 2 Theilen krystallisirtem übermangansaurem Kali von gleichem Wärmegrade in dünnem Strahle und unter beständigem Umrühren eingegossen, wobei sich die Temperatur der Mischung um 15—20⁰ erhöht. Die von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit, welche nun deutlich alkalisch sein muss, wird (sammt den Waschwässern des Niederschlages) auf $^1/_6$—$^1/_8$ des ursprünglichen Volumens verdampft und stark angesäuert, worauf sich die Substanz, namentlich beim Reiben der Gefässwand mit einem Glasstabe, krystallinisch abscheidet. Um sie rein zu erhalten, wird sie wiederholt aus reinem Wasser unter Anwendung von gereinigtem Beinschwarz umkrystallisirt. Den der Substanz hartnäckig anhängenden Farbstoff kann man am sichersten durch Umkrystallisiren des Präparates aus sehr verdünnter Natronlauge, und noch etwa ein-

geschlossenes unzersetztes Chinin durch Waschen mit starkem Alkohol entfernen.

Aus Wasser umkrystallisirt bildet der Körper kleine, harte, farblose, glasglänzende Prismen, aus Alkohol krystallisirt er in langen seidenglänzenden Nädelchen. Er löst sich nur wenig in kaltem Wasser und Weingeist und krystallisirt aus den, mit diesen Flüssigkeiten kochend bereiteten Lösungen unverändert wieder aus. Bei Gegenwart von freiem Alkali ist er am leichtesten und ebenfalls ohne Zersetzung löslich; ebenso auf Zusatz grosser Ueberschüsse concentrirter Säuren; sehr verdünnte Säuren nehmen wenig mehr davon auf, als reines Wasser. Gegen Pflanzenfarben, und, wie schon erwähnt, gegen die Geschmacksnerven verhält sich dieses Chininderivat vollkommen indifferent, dagegen zeigt es, abgesehen von dem Mangel an entschieden basischen Eigenschaften, so ziemlich alle übrigen Reactionen des Alkaloïdes. Es wird aus wässeriger und saurer Lösung gefällt durch Gerbsäure, Kaliumbijodid, Kaliumquecksilberjodür- und jodid, und Platinchlorid; aus wässeriger, saurer und alkoholischer Lösung durch die Phosphormetallsäuren von Molybdän, Wolfram, Antimon und Vanadin. Es fluorescirt in salpetersaurer Solution blau, wenn auch nicht in so weit gehender Verdünnung, wie das Chinin und giebt mit Chlorwasser und Ammon die bekannte grüne Färbung (Dalleiochin-Reaction). Uebermangansaures Kali greift den Körper in der Kälte und in alkalischer Lösung nur langsam an und wird anfänglich nur zu mangansaurem Salz reducirt; beim Erhitzen, namentlich seiner sauren Lösungen, mit überschüssigem Hypermanganat wird er aber leicht vollständig zerstört. Seine Solutionen werden bei anhaltender Einwirkung des Sonnenlichts ebenso gebräunt, wie Chininlösungen.

Zu den Verbrennungen wurden 3 Präparate verwendet: I wurde mit Knochenkohle entfärbt, II blos aus Wasser umkrystallisirt; beide zeigten noch einen leicht gelblichen Schimmer, III wurde zuerst aus Natron und dann zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Es war absolut farblos. Die Analysen führten zu der Formel $C_{20}H_{26}N_2O_4 + 4\,H_2O$.

	Berechnet:		Gefunden:					
			I		II		III	
C_{20}	= 240	= 67,04	66,75	66,52	66,89	66,83	67,02	—
H_{26}	= 26	= 7,26	7,43	7,56	7,30	7,11	7,62	—
N_2	= 28	= 7,82	8,44	—	8,22	—	7,71	7,73
O_4	= 64	= 17,88	—	—	—	—	—	—
	358	100,00						
$+ 4\,H_2O$	= 72	= 16,74	16,80	17,06	16,72	17,11	16,93	

Die Bildung des neuen Körpers würde demnach erfolgen nach:

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 + H_2O + O = C_{20}H_{26}N_2O_4.$$

Das Wasser kann unmöglich als solches (als Krystallwasser) in der Verbindung enthalten sein; denn bei 140° bräunt[1]) sich die bei

1) Auch wenn sie länger als nöthig bei 115°, selbst bei 110° erwärmt wird, fängt sie an sich dunkler zu färben.

115° getrocknete Substanz ohne an Gewicht abzunehmen. Es lässt sich annehmen, dass in das Chinin 2(HO) eingetreten sind: $C_{20}H_{24}(HO)_2 N_2O_2$ und daher der neue Körper als Dihydroxyl-Chinin zu betrachten ist, was in gewisser Hinsicht dem Jod-Chinin im Herapathit entsprechen würde; eine weitere Analogie fände das Dihydroxyl-Chinin im Oxychinin von Schützenberger ($C_{20}H_{24}N_2O_3$), — Chinin, das auch noch 2 Verbindungseinheiten eines electronegativen Körpers (O″) anfgenommen hat. Man könnte die Verbindung auch als das Oxyd eines Hydrochinins auffassen, als Dioxy-Dihydro-Chinin = $C_{20}H_{24}(H)_2N_2O_2(O)_2$; allein abgesehen davon, dass die Bildung eines Hydrochinins bei einem Oxydationsvorgange sehr viel Unwahrscheinliches hat, würde diese Formel auch nichts Anderes, — eher weniger —, besagen, als die Erstere. Bemerkenswerth und eigenthümlich erscheint jedenfalls der Umstand, dass bei der beschriebenen Oxydation des Chinins keine Substitution von H_2 durch $(HO)_2$ stattfindet, sondern lediglich ein Additionsproduct mit $(HO)_2$ resultirt.

Weitere Untersuchungen über den besprochenen Körper (in chemischer und physiologischer Hinsicht), sowie über die Einwirkung von Hypermanganat auf die übrigen Chinaalkaloïde behalte ich mir vor.

Frankfurt a. M., den 23. August 1869.

Ueber das Oxytoliden.

Von H. Limpricht und H. Schwanert.

Bei Behandlung der ätherischen Lösung des Toluylens mit Brom bilden sich neben Bromtoluylen $C_{14}H_{12}Br_2$, noch gebromtes Toluylen $C_{14}H_{11}Br$, und eine Verbindung $C_{14}H_{10}O_2$, welche wir *Oxytoliden* nennen. Offenbar rührt der Sauerstoff derselben von dem Wasser- und Alkoholgehalt des als Lösungsmittel angewandten rohen Aethers her.

In der vom ausgeschiedenen Bromtoluylen abfiltrirten ätherischen Lösung sind die Bromsubstitute des Oxytolidens $C_{14}H_9BrO_2$ und $C_{14}H_8Br_2O_2$ enthalten und bleiben beim Abdestilliren des Aethers als ölförmiger oder krystallinischer Rückstand. Aus diesen gebromten Verbindnngen kann durch Behandlung mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Weingeist leicht das Oxytoliden erhalten werden. — Im reinen Zustande besteht es aus weissen, perlmutterglänzenden Blättern, die sich leicht in Aether und heissem Weingeist lösen, bei 172° schmelzen und in höherer Temperatur unverändert sublimiren. Von dem isomerischen Benzil weicht es sehr wesentlich in seinen Eigenschaften ab. Von weingeistigem Kali wird es nicht verändert. Reducirende Substanzen, wie Zink und Salzsäure, Natriumamalgam, Jodwasserstoffsäure in höherer Temperatur und Zinkpulver in der Rothglühhitze wirken darauf nicht ein. — Mit Brom und ebenso Bromphosphor bildet es Substitutionsproducte: $C_{14}H_9BrO_2$ ist ölförmig; $C_{14}H_8Br_2O_2$ besteht aus nadelförmigen Krystallen, die bei 121° schmelzen und unverändert

sublimiren; $C_{14}H_6Br_4O_2$ bildet weisse, bei 150° schmelzende Krystalle. Bei Behandlung ihrer weingeistigen Lösung mit Natriumamalgam wird in allen das Brom durch Wasserstoff substituirt.

Die auffallende Erscheinung, dass bei Behandlung mit Bromphosphor der Sauerstoff nicht fortgenommen, sondern nur Brom durch Wasserstoff ersetzt wird, findet ihre Bestätignng im Verhalten des Oxytolidens gegen Phosphorchlorid, welches die folgenden Substitutionsproducte hervorbringt.

Chloroxytoliden $C_{14}H_9ClO_2$. Beim Erhitzen des Oxytolidens mit Phosphorchlorid in offenen Gefässen entstehend. Bei 57° schmelzende, in heissem Weingeist leicht lösliche Blättchen.

Trichloroxytoliden $C_{14}H_7Cl_3O_2$. Vorige Verbindung ward mit Phosphorchlorid nnd Phosphoroxychlorid $4\frac{1}{2}$ Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 170° erhitzt. In heissem Weingeist leicht lösliche Nadeln, die bei 87° schmelzen.

Pentachloroxytoliden $C_{14}H_5Cl_5O_2$. Das Trichloroxytoliden wird mit überschüssigem Phosphorchlorid und mit Phosphoroxychlorid 9 Std. auf 190° erhitzt. In heissem Weingeist sehr schwer lösliche, bei 187—190° schmelzende feine Nadeln. Das Vorhandensein der beiden At. O in diesen Verbindungen wurde durch die Analyse dargethan und folgt auch aus ihrem Verhalten gegen Natriumamalgam, welches das Oxytoliden regenerirt.

Die Structur des Oxytolidens glauben wir entsprechend der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_4\text{—}O\text{—}CH \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4\text{—}O\text{—}CH \end{array}$$

Greifswald, den 13. Septbr. 1869.

Ueber das Thionessal, Tolallylsulfür, Lepiden und Oxylepiden.

Von Dr. J. Dorn.

Versuche, die ich zur Entschwefelung des *Thionessals* $C_{28}H_{20}S$ anstellte, gaben nur sehr unvollkommene Resultate. Es lässt sich unverändert über schwach rothglühendes Eisenpulver leiten; schwach rothglühendes Kupferpulver lässt die grösste Menge ebenfalls unverändert und nur eine geringe Menge einer bei 60° schmelzenden Verbindung entsteht, wahrscheinlich Tolan. — Durch Erhitzen mit Phosphorchlorid konnte dem Thionessal — im Widerspruch mit den Angaben Fleischer's — der Schwefel nicht entzogen werden. Phosphorchlorid und Thionessal im offenen Gefässe erhitzt, liefern *Bichlorthionessal* $C_{28}H_{18}Cl_2S$, bei 219° schmelzende weisse Krystalle; beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren wurden bis 4 At. H durch Chlor

ersetzt, der Schwefel blieb aber in der Verbindung. Wie das Thionessal durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium in Oxylepiden verwandelt wird, so entsteht aus dem Bichlorthionessal das Bichloroxytoliden und ohne Zweifel aus den übrigen Chlorsubstituten des Thionessals die entsprechenden Chlorsubstitute des Oxylepidens.

Tolallylsulfür blieb beim Ueberleiten über glühendes Kupfer unverändert. Mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium lässt es sich sehr leicht in Oxylepiden verwandeln, demzufolge es die Formel $C_{28}H_{20}S_2$ erhalten muss.

Das *Oxylepiden* $C_{28}H_{20}O_2$ geht unter Einwirkung der verschiedensten Reductionsmittel in *Lepiden* $C_{28}H_{20}O$ über, dieses giebt aber keinen Sauerstoff mehr ab, selbst dann nicht, wenn es über glühendes Zinkpulver geleitet wird. — Wird das Oxylepiden mit Phosphorchlorid erhitzt, so liefert es dieselben Verbindungen wie das Lepiden, nämlich Chlorsubstitutionsproducte des letzteren; der Sauerstoff des Lepidens wird dabei nicht fortgenommen. Ich habe folgende Verbindungen untersucht, deren Zahl sich jedoch leicht vergrössern lässt, wenn man Zeit und Material nicht schont.

Bichloroxylepiden $C_{28}H_{18}Cl_2O_2$. Aus Bichlorthionessal mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium dargestellt. Bei 178° schmelzende weisse Nadeln, die von reducirenden Substanzen verwandelt werden in

Bichlorlepiden $C_{28}H_{18}Cl_2O$. Bei 156° schmelzende weisse Nadeln.

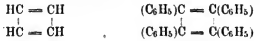
Aus Oxylepiden wurden bei kürzerem oder längerem Erhitzen mit Phosphorchlorid und (zur Verringerung des Druckes) Phosphoroxychlorid in zugeschmolzenen Röhren erhalten:

Pentachlorlepiden $C_{28}H_{15}Cl_5O$. In Alkohol und Aether sehr schwer lösliche weisse, bei 186° schmelzende Krystalle.

Hexachlorlepiden $C_{28}H_{14}Cl_6O$. Gelbe amorphe Substanz, bei 80—90° schmelzend, leicht löslich in Weingeist und Aether.

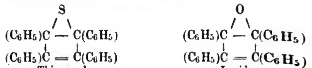
Octochlorlepiden $C_{28}H_{12}Cl_8O$. Orangegelbe amorphe Substanz, bei 70° erweichend, bei 97° schmelzend, leicht löslich in Weingeist und Aether.

In den vier Verbindungen Thionessal, Tolallylsulfür, Lepiden und Oxylepiden kann man einen gemeinschaftlichen Kern $C_{28}H_{20}$ annehmen und als Phenyltetrol bezeichnen.

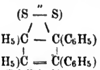


Tetrol Phenyltetrol

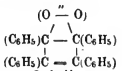
Die Bindung des Schwefels und Sauerstoffs würden die folgenden Structurformeln veranschaulichen.



Thionessal Lepiden



Tolallylsulfür



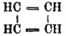
Oxylepiden

Greifswald, den 13. Septbr. 1869.

Ueber die Pyroschleimsäuregruppe.

Von H. Limpricht.

Ich habe darauf aufmerksam gemacht, dass man die Verbindungen dieser Gruppe ungezwungen von einem Kohlenwasserstoff



ableiten kann (diese Zeitschr. N. F. 5, 411; Deut. chem. Ges. Berlin, 1869, 211) und im Laufe des Sommers Versuche zur Stütze dieser Ansicht angestellt. Dieselben können nur langsam fortschreiten, weil die Beschaffung des Materials mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist. Die Pyroschleimsänre durch Destillation der Schleimsäure darzustellen, gab ich bald auf, die Ausbeute ist zu gering. Ebensowenig empfiehlt sich die Oxydation des Furfurols mit Silberoxyd. Verhältnissmässig gute Resultate liefert dagegen die von Ulrich (Jahresber. 1860, 269) zuerst angewandte Zerlegung des Furfurols mit weingeistigem Kali. — Beim Vermischen gleicher Vol. Furfurol und einer concentrirten Lösung weingeistigen Kalis erstarrt das Ganze unter starker Wärmeentwickelung; durch Schütteln mit Aether befreit man die erkaltete Masse von Furfurolalkohol und entzieht dem mit Schwefelsäure zerlegten Rückstande dann ebenfalls durch Schütteln mit Aether die Pyroschleimsäure. Durch Lösen in Soda, Fällen mit Säuren und Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle erhält man die Säure rein. Die Ausbeute beträgt bis zu 33 Proc. des angewandten Furfurols.

Die Pyroschleimsäure wird in wässeriger Lösung von Brom unter Kohlensäureentwicklung nach der Gleichung

$$C_5H_4O_3 + H_2O + Br_2 = C_4H_4O_2 + CO_2 + 2HBr$$

zersetzt, gleichzeitig wirkt aber ein anderer Theil des Broms substituirend, so dass weit mehr Brom als diese Gleichung verlangt zur Zersetzung *aller* Pyroschleimsäure erforderlich ist und dabei mehrere Verbindungen gebildet werden. — Nach Zusatz einer gewissen Menge Brom scheidet sich ein schweres Oel ab, das weder für sich noch mit Wasserdämpfen unzersetzt destillirbar ist und über dessen Natur ich

noch keinen Aufschluss geben kann. Unter noch nicht genau ermittelten Verhältnissen erhält man statt dieses leicht zersetzbaren nicht flüchtigen, ein bald krystallinisch erstarrendes flüchtiges Oel, das beim Erhitzen der Flüssigkeit in einer Retorte sogleich zu Anfang übergeht und sich in der Vorlage in weissen, federförmigen Krystallen absetzt. Diese besitzen einen scharfen Geruch, sind nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich und schmelzen bei 84⁰. Ihre Zusammensetzung ist $C_4H_3BrO_2$. Bei Behandlung mit Natriumamalgam verwandeln sie sich in eine wasserhelle, leicht siedende Flüssigkeit von der Formel $C_4H_4O_2$.

Die durch Destillation von $C_4H_3BrO_2$ befreite Flüssigkeit liefert bei fortgesetzter Behandlung mit Brom zuletzt die von Beilstein und Schmelzer entdeckte Mucobromsäure, über deren Verhalten ich mir weitere Mittheilungen vorbehalte.

Um alle Pyroschleimsäure in wässeriger Lösung mit Brom vollständig zu zersetzen, muss wenigstens das dreifache Gewicht des letzteren genommen werden. Die gelbe Flüssigkeit färbt sich auf dem Wasserbade dunkler und scheidet nach der Concentration beim Stehen dunkle Krystallkrusten ab, die bei mehrmaligem Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle vollkommen weiss werden. Sie sind reine *Fumarsäure* $C_4H_4O_4$, die bei Behandlung mit Natriumamalgam die gewöhnliche, bei 180⁰ schmelzende *Bernsteinsäure* liefert. — Die Bildung der Fumarsäure erfolgt erst beim Eindampfen der viel Bromwasserstoffsäure enthaltenden Lösung, denn entfernt man diese gleich nach beendigter Einwirkung mit Silberoxyd, so erhält man beim Verdunsten im Vacuum oder beim Abdampfen im Wasserbade nur einen gelb bis braun gefärbten Syrup, der allmälig krystallinisch erstarrt, an feuchter Luft aber wieder zerfliesst. — Ich glaube, dass dieser Rückstand wesentlich aus Maleïnsäure besteht, deren Trennung von den andern Zersetzungsproducten der Pyroschleimsäure mir noch nicht gelungen ist. Es spricht dafür das Verhalten dieses Rückstandes gegen Natriumamalgam, welches auch hier die Bildung von Bernsteinsäure veranlasst. Die Fumarsäure würde dann erst beim Eindampfen durch Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf die Maleïnsäure entstehen.

Die Zersetzung der Pyroschleimsäure durch Brom lässt sich folgendermaassen erklären:

$$C_5H_4O_3 + H_2O + Br_2 = CO_2 + 2HBr + C_4H_4O_2;$$

Die Verbindung $C_4H_4O_2$ wird sogleich in das Bromsubstitut $C_4H_3BrO_2$ verwandelt und daraus erst durch Behandlung mit Natriumamalgam erhalten.

Aus $C_4H_3BrO_2$ entsteht bei weiterer Einwirkung von Brom $C_4H_2Br_2O_2$, welches mit Silberoxyd oder beim Eindampfen der wässerigen Lösung das Brom gegen Hydroxyl vertauscht und in $C_4H_4O_4$, Maleïnsäure oder Fumarsäure übergeht.

Auch auf $C_4H_2Br_2O_2$ wirkt das Brom noch substituirend und erzeugt $C_4HBr_3O_2$, das beim Eindampfen der Lösung 1 At. Brom gegen Hydroxyl auswechselt und zu $C_4H_2B_2O_3$, Mucobromsäure, wird.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass es auch gelungen ist, den Furfurolalkohol rein darzustellen, der eine farblose Flüssigkeit ist und die höchst characteristische Eigenschaft besitzt, ebenso wie das Pyrrol beim Vermischen mit Säuren augenblicklich durch Abscheidung von Pyrrolroth zu erstarren.

Greifswald, den 13. Septbr. 1869.

Wasserbad für mehrere kleine Abdampfschalen. Von Ullgren. — In einem Holzgestelle ruht ein flaches Gefäss aus Kupferblech, welches oben offen ist, unten aber am flachen Boden einen Röhrenansatz trägt, durch welchen die Gasflamme eintritt. In diesem Gefässe befindet sich, von zwei Ansätzen getragen, ein flacher Kasten von Kupferblech, in welchem das Wasser gekocht wird. Die obere Wandung dieses Kastens ist durchlöchert, um dem Wasserdampf einen Ausgang zu bieten. Ueber diesem eigentlichen Wasserbade wird endlich ein Deckel von Kupferblech oder Porzellan durch Leisten getragen. In dem Deckel sind die Oeffnungen angebracht, auf die die Abdampfschalen gesetzt werden sollen. Diese Oeffnungen können durch kleine Deckel geschlossen werden. Verf. beabsichtigt mit diesem Apparate besonders eine vollständige Ausnutzung der Wärme der Gasflamme und glaubt diese zu erreichen, indem er durch die beschriebene Vorrichtung die heissen Verbrennungsgase zwingt erst unter und dann über dem eigentlichen Wasserbade hinzustreichen. (Z. analyt. Chem. 1869, 47.)

Ueber eine Verbindung des Aethylens mit Salpetersäure. Von A. Kekulé. — Nach allen bis jetzt vorliegenden Beobachtungen scheinen nur aromatische Verbindungen die Fähigkeit zu besitzen, bei Einwirkung von Salpetersäure Nitroderivate zu erzeugen, und es scheint demnach, als setze das Entstehen derartiger Abkömmlinge eine dichtere Bindung der Kohlenstoffatome voraus. Da nun in allen wasserstoffärmeren Substanzen aus der Klasse der Fettkörper ebenfalls dichter gebundener Kohlenstoff angenommen werden muss, so erschien es nicht ohne Interesse das Verhalten derartiger Körper gegen starke Salpetersäure zu untersuchen. Am ersten konnte substituirende Einwirkung noch bei dem Aethylen erwartet werden, weil in ihm nur doppelt gebundener Kohlenstoff enthalten ist. Verf. hat daher Aethylen zunächst auf reines Salpetersäurehydrat und dann auf ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure einwirken lassen. Im ersteren Fall wurde stets eine beträchtliche Menge des Aethylens durch Oxydation zerstört; bei guter Abkühlung entging jedoch ein Theil des Kohlenwasserstoffs der Oxydation und bei Verdünnen mit Wasser schied sich ein ölförmiger Körper aus. Als man dann durch ein mit Wasser kalt gehaltenes Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure längere Zeit Aethylen streichen liess, sammelte sich an der Oberfläche ein gelb oder braungelb gefärbtes Oel in reichlichen Mengen. Das Oel wurde abgehoben, mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschen, mit Wasserdampf destillirt und mit Chlorcalcium getrocknet. Reductionsversuche zeigten bald, dass kein Amidoäthylen (Vinylamin) und überhaupt keine kohlenstoffhaltige Base gebildet wird; dass vielmehr der Stickstoff in Form von Ammoniak austritt. Dies allein beweist, dass die Verbindung $C_2H_4N_2O_5 = C_2H_4.ONO_2.ONO$ kein Nitroderivat, sondern vielmehr eine Aetherart ist, dass der Stickstoff also nur durch Vermittlung von Sauerstoff mit dem Kohlenstoff in Bindung steht. Die Verbindung ist ein farbloses Oel von 1,472 spec. Gew., sie riecht anfangs geistig, dann stechend; ihre Dämpfe greifen die Augen heftig an und erzeugen ein unangenehmes, aber rasch vorübergehendes Kopfweh. In trocknem Zustand ist die Verbindung nicht flüchtig, sie stösst vielmehr schon

weit unter dem Siedepunct rothe Dämpfe aus. Mit Wasserdämpfen kann sie destillirt werden, aber ein grosser Theil wird dabei zersetzt, indem unter Entweichen von salpetriger Säure und Stickoxyd Oxalsäure, Glycolsäure und etwas Glyoxylsäure gebildet werden. Eine ähnliche Zersetzung findet beim Kochen mit Basen statt, nur ist die Oxydation weniger energisch und es wird viel Glycolsäure gebildet. Um nun bei der Verseifung die Oxydation zu vermeiden und so den Alkohol zu gewinnen, von dem sich die Verbindung herleitet, wurde ein Theil der Substanz mit Natronlauge und Natriumamalgam zusammengestellt, ein anderer mit wässeriger Jodwasserstoffsäure zersetzt. Im ersteren Fall trat der Stickstoff als Ammoniak aus, im zweiten wurde wesentlich Stickoxyd gebildet; beide Zersetzungen lieferten Glycol. (Deut. chem. G. Berlin 1869, 329.)

Ueber Phenolsulfosäure und Nitrophenolsulfosäure. Von A. Kekulé. — Versuche haben gelehrt, dass ein Gemisch von Phenol mit Schwefelsäure, wenn es bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen bleibt, anfangs fast ausschliesslich, und selbst nach Wochen vorzugsweise Metasäure enthält. Wird das Gemenge erwärmt, so nimmt die Parasäure stets zu, und wenn man längere Zeit auf 100—110° erhitzt, so ist schliesslich nur Parasäure vorhanden. Daraus folgt zunächst, dass die beiden Modificationen nicht eigentlich in verschiedenen Bedingungen erzeugt werden, sondern dass die anfangs vorhandene Metasäure sich in Parasäure umwandelt. Weitere Versuche haben dann gezeigt, dass reine, aus Salzen abgeschiedene Metasäure schon beim Eindampfen im Wasserbade zum Theil, bei längerem Erhitzen vollständig in Parasäure übergeht. Man wird dies wohl eine moleculare Umlagerung nennen; Verf. meint indess, dass ihm in diesem wie in ähnlichen Fällen eine moleculare Umlagerung im wahren Sinne des Worts unwahrscheinlich erscheint. Er glaubt vielmehr, dass auch hier eine Reaction zwischen einer grösseren Anzahl von Molecülen wahrscheinlich ist; so zwar, dass jedes einzelne Molecül seinen Schwefelsäurerest an ein benachbartes Molecül abgiebt, indem grade diejenige Modification gebildet wird, die in den gegebenen Bedingungen am meisten Beständigkeit zeigt.

Bei allen Versuchen hat sich Verf. besonders bemüht, die dritte Modification der Phenolsulfosäure aufzufinden, deren Existenz die Theorie andeutet. Es ist dies, mit Sicherheit wenigstens, bis jetzt nicht gelungen. Es wurden zwar mehrfach eigenthümlich krystallisirte Kalisalze und bisweilen auch Salze von eigenthümlichem Wassergehalt beobachtet; aber diese Salze gingen entweder schon beim Umkrystallisiren in die bekannten Formen der Meta- oder der Parasalze über, oder sie lieferten wenigstens beim Schmelzen mit Kali Brenzcatechin, während die dritte Modification, der Theorie nach, Hydrochinon geben sollte.

Auch über die Nitrophenolsulfosäure hat Verf. einige ergänzende Versuche angestellt. Er hatte diese Säure durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die flüchtige Modification des Nitrophenols bereitet. Später wurde eine Säure von derselben Zusammensetzung von Kolbe und Gauhe auf umgekehrtem Wege erhalten, nämlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenolsulfosäure, und zwar Parasäure. Ob diese beiden auf verschiedenem Wege dargestellten Säuren identisch oder nur isomer sind, kann aus den veröffentlichten Beobachtungen nicht hergeleitet werden. Verf. hat daher die Säure nach beiden Methoden nochmals dargestellt und die Ueberzeugung gewonnen, dass nach beiden Methoden genau dieselbe Nitrophenolsulfosäure erhalten wird. (Deut. chem. G. Berlin, 1869, 330.)

Ueber künstliches Alizarin. Von C. Graebe und C. Liebermann. — Nachdem der Inhalt des französischen Patents der Verf. in die Oeffentlichkeit gedrungen ist, veröffentlichen dieselben folgendes Verfahren. Chlor wirkt nur sehr schwierig auf Anthrachinon (Oxanthracen) ein; durch Brom aber gelingt eine Substitution beim Erwärmen auf 100°. Erhitzt man An-

thrachinon mit vier Atomen Brom in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden im Wasserbade, so verwandelt es sich in Bibromanthrachinon, während gleichzeitig Bromwasserstoff frei wird, der beim Oeffnen der Röhre entweicht $C_{14}H_8(O_2)'' + 4\,Br = C_{14}H_6Br_2(O_2)'' + 2\,BrH$.

Das Bibromanthrachinon, welches durch Umkrystallisiren aus Benzol oder durch Sublimation in hellgelben Nadeln erhalten wird, zeichnet sich durch seine Beständigkeit aus. Beim Erhitzen mit ganz concentrirter Kalilauge tritt erst bei ungefähr 170° Einwirkung ein, wobei die Masse eine dunkelblaue Farbe annimmt. Dieselbe löst sich alsdaun in Wasser mit der bekannten schönen violetten Färbung des alizarinsauren Kalis. Auf Zusatz einer Säure wird aus dieser Lösung das Alizarin in rothbraunen Flocken gefällt. Folgende Gleichung veranschaulicht die Entstehung des Kalisalzes von Alizarin aus Bibromanthrachinon. $C_{14}H_6Br(O_2)'' + 4\,KHO = C_{14}H_6(OK)_2(O_2)'' + 2\,KBr + 2\,H_2O$.

Ein zweiter Weg ist folgender: Als Tetrabromanthracen $C_{14}H_6Br_4$ muss die von Anderson als $C_{14}H_8Br_4$ beschriebene Verbindung angesehen werden, wie auf das Bestimmteste aus der Verf. Analysen hervorgeht. Man erhält dasselbe auf einem indirecten Wage aus Anthracen, indem man zuerst nach Anderson's Angaben Brom in Dampfform und in der Kälte auf Anthracen einwirken lässt, bis kein Brom mehr aufgenommen wird. Es wird hierbei Bibromanthracentetrabromid $C_{14}H_8Br_2,Br_4$ und nicht Anthracenhexabromid $C_{14}H_{10}Br_6$, wie Anderson annahm, erhalten $C_{14}H_{10} + 8\,Br = C_{14}H_8Br_2,Br_4 + 2\,BrH$. Diese Verbindung, die durch gleichzeitige Substitution und Addition entsteht, wird durch alkoholische Kalilauge auf den Anthracentypus zurückgeführt, indem Tetrabromanthracen gebildet wird $C_{14}H_8Br_2,Br_4 + KHO = C_{14}H_6Br_4 + 2\,KBr + 2\,H_2O$.

Durch Oxydation mit Salpetersäure wird dieses Tetrabromanthracen in Bibromanthrachinon verwandelt, welches wie das aus dem Anthrachinon dargestellte durch Erhitzen mit Kali in Alizarin übergeht $C_{14}H_6Br_4 + 2NHO_3 = C_{14}H_6Br_2(O_2)'' + Br_2 + NHO_2$.

Die Verf. haben dieselbe Reaction auch mit Chlor verwirklicht, indem sie Letzteres bei 150° auf Anthracen einwirken liessen und die gebildete Verbindung mit alkoholischer Kalilauge behandelten. Sie bekamen so Tetrachloranthracen, aus dem mit Salpetersäure zuerst Bichloranthrachinon und dann aus diesem durch Erhitzen mit Kali Alizarin erhalten wurde. Im Allgemeinen verliefen aber die Reactionen mit Chlor weniger gut wie mit Brom.

(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 332.)

Ersetzung und Verbindung des Wasserstoffs mit Schwefel. Von Merz u. Weith. — Schwefel wirkt auf siedendes Anilin unter lebhafter Schwefelwasserstoff-Entwicklung und Bildung einer noch nicht näher untersuchten schwefelhaltigen Base ein. Auch andere organische Körper, z. B. Acetanilid, Glycerin, Naphtalin u. s. w. werden durch Schwefel angegriffen. Die gewöhnliche Angabe, dass Schwefel und Wasserstoff keine directe Bindung eingehen, beruht auf Irrthum. Wird Wasserstoff durch siedenden Schwefel geleitet, so entsteht reichlich Schwefelwasserstoff. Der Versuch empfiehlt sich, bei passend eingeschalteten Metalllösungen, als Collegienexperiment, um die Synthese des Schwefelwasserstoffs aus den Elementen zu zeigen. (Deut. chem. G. Berlin, 1869, 341.)

Salpetrigsaure Alkalien und Harnsäure.[1] Von W. Gibbs. — Wenn Harnsäure mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kali oder Natron bei Gegenwart von Schwefelsäure erhitzt wird, so tritt starkes Aufbrausen ein, die Harnsäure löst sich vollständig und die Flüssigkeit enthält Alloxan und Alloxantin. Beim Abdampfen auf dem Wasserbade wird eine reichliche Krystallisation von Parabansäure zugleich mit geringen Mengen einer rothen,

1) Vergl. N. Sokoloff, Harnsäure u. salpetrige Säure (d. Zeitschr. N. F. 5, 78.)

flockigen Substanz und noch geringeren Mengen eines andern, in Wasser löslichen, lebhaft mit blauer Farbe fluorescirenden Körpers erhalten. Wenn Essigsäure an Stelle der Mineralsäure angewandt wird, ist die Wirkung sehr verschieden, die Harnsäure löst sich unter Aufbrausen wie vorher, aber die filtrirte Lösung setzt ein sehr voluminöses Salz ab, welches — wenn salpetrigsaures Kali angewandt war — die Formel $C_4H_2KN_5O_2$ hat. Verf. giebt der in diesem Salz enthaltenen Säure den Namen Stryphninsäure von στρυφνός, adstringirend, bitter, mit Rücksicht auf den eigenthümlichen Geschmack der Säure und ihrer löslichen Salze. Aus dem durch wiederholte Krystallisation gereinigten Kalisalze kann die Säure durch irgend eine Mineralsäure abgeschieden werden. Nach kurzer Zeit scheidet sich Stryphninsäure in kleinen, blassgelben, körnigen Krystallen ab, die in heissem Wasser löslich sind und beim Abkühlen sich beinahe vollständig wieder ausscheiden. Die Formel der Säure ist

$$C_4H_3N_5O_2 = \begin{array}{l} N = C - NO \\ \,| \quad\;\; | \\ N - C - H \\ \,| \quad\;\; | \\ N - C - H \\ \,| \quad\;\; | \\ N = C - HO \end{array}$$

; sie scheint einbasisch zu sein, zeigt schwach basische Reaction auf Lackmus und schmeckt bitter. Die Salze der Stryphninsäure, die untersucht wurden, sind folgende: $K(C_4H_2N_5O_2)$ (bei 102° C.), $2K(C_4H_2N_5O_2) + 3H_2O$ (getrocknet über Schwefelsäure), $Na(C_4H_2N_5O_2) + H_2O$ (bei 100° C.), $Ba(C_4H_2N_5O_2)_2 + 2H_2O$, $Sr(C_4H_2N_5O_2)_2 + 6H_2O$, $Mg(C_4H_2N_5O_2)_2 + 6H_2O$, $Ca(C_4H_2N_5O_2)_2 + 2H_2O$, $Pb(C_4H_2N_5O_2)_2$, $Pb(C_4H_2N_5O_2)_2 + PbO + 3H_2O$. Diese Salze sind alle, mit Ausnahme der Bleisalze, in heissem Wasser löslich und scheiden sich, wie die Säure, beim Abkühlen der Lösung beinahe vollständig aus. Sie bilden alle feine, blassgelbe Nadeln; Natron und Magnesiasalz können in grösseren Krystallen erhalten werden und haben dann eine hellgelbe Farbe, das Bleisalz ist ein unlösliches, körnig krystallinisches Pulver; das Silbersalz eine weisse gelatinöse Masse, die nicht rein genug zur Analyse erhalten werden konnte. Die Mutterlaugen, aus denen sich stryphninsaures Kali abgeschieden hat, enthalten Allantoin und oxalsaures Kali. Mit aller Sorgfalt und bei wiederholten Versuchen konnte man keine anderen Producte auffinden. Das Gas, welches bei der Reaction entweicht, besteht aus Kohlensäure, Stickstoff und Stickoxyd zu beinahe gleichen Volumen. Die Bildung von Stryphninsäure aus Harnsäure kann durch folgende Gleichung dargestellt werden: $C_5H_4N_4O_3 + HNO_2 = C_4H_3N_5O_2 + CO_2 + H_2O$ und die Bildung von Allantoin durch folgende: $C_5H_4N_4O_3 + 2HNO_2 = C_4H_6N_4O_3 + CO_2 + 2NO$. In der That ist übrigens die Menge der Stryphninsäure, die man aus einem bestimmten Gewicht Harnsäure erhält, weit geringer, als die Gleichung andeutet, sie beträgt nur 4–5 Proc. der angewandten Harnsäure. Da die Farbe der Stryphninsäure vermuthen liess, dass dieselbe eine Nitroverbindung sei, $C_4H_2(NO)N_4O$, so versuchte Verf. die Einwirkung reducirender Mittel. Natriumamalgam, Magnesium und Zink mit Salzsäure greifen die Stryphninsäure bald an. Die Lösung wird gelb, schliesslich tief orangeroth und setzt Gruppen von mattcarmoisinrothen Krystallen ab, die vielleicht Amidostryphninsäure sind, $C_4H_2(NH_2)N_4O$, die aber wegen ihrer geringen Menge nicht weiter untersucht werden konnten.

Alloxansäure, mit Essigsäure und salpetersauren Alkalien erhitzt, lieferte als Endproduct nur Oxalsäure; es ist aber wahrscheinlich, dass dabei Oxalursäure als Zwischenproduct gebildet wurde, da ja Alloxansäure von Alloxan nur durch die Elemente des Wassers verschieden ist. Wenn Parabansäure mit Essigsäure und salpetrigsauren Alkalien gekocht wird, so bildet sich zunächst Oxalursäure, nach längerem Kochen findet man nur noch Oxalsäure vor. Dialursäure liefert unter denselben Bedingungen schöne Krystalle von *Allantoin*, keine andere organische Verbindung wurde dabei gefunden. Die Einwirkung wird wahrscheinlich ausgedrückt durch die Glei-

chung: $\underset{\text{Dialursäure}}{2\,C_4H_4N_2O_4} + 2\,N_2O_3 = \underset{\text{Allantoin}}{C_4H_6N_4O_3} + 4\,CO_2 + H_2O + 2NO + 2\,N$. Murexid wird beim Kochen mit Essigsäure und salpetrigsauren Alkalien nicht merklich verändert. Verf. hat ferner die Einwirkung von übermangansaurem Kali auf saure Lösungen der Harnsäure-Abkömmlinge untersucht. Es wurden dabei heisse Lösungen und freie Schwefelsäure angewandt. Das allgemeine Resultat war, dass man es zu keiner scharf begränzten Endreaction bringt, wenn Harnstoff das Product der Endreaction ist; in anderen Fällen ist die Endreaction hinreichend klar, so z. B. nehmen Parabansäure und Alloxantin auf je ein Molecül Substanz ein Atom Sauerstoff zur Oxydation auf; die Endreaction ist: $\underset{\text{Parabansäure}}{C_3H_2N_2O_3} + 2H_2O + O = 3CO_2 + 2NH_3 + \underset{\text{Alloxantin}}{C_8H_4N_4O_7} + O = \underset{\text{Alloxan}}{2\,C_4H_2N_2O_4}$.

(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 341.)

Bestimmung des Kupfergehaltes in Schiefern. Die Mansfeld'sche Berg- und Hüttendirection hatte im Laufe des Jahres 1867 einen Preis ausgesetzt für eine gute, in der Praxis leichter auszuführende Methode zur Bestimmung des Kupfers in Schiefern. Von den zahlreichen eingegangenen Abhandlungen wurden zwei prämiirt, die wir in der Kürze wiedergeben:

1. Methode von Dr. Steinbeck. 5 Grm. des feingepulverten Schiefers werden mit 40—50 Cc. roher Salzsäure von 1,16 spec. Gew. übergossen und nachdem dadurch die Kohlensäure der Carbonate ausgetrieben ist, 6 Cc. einer Salpetersäure zugesetzt, welche aus gleichen Raumtheilen Wasser und reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gemischt ist. Enthält der Schiefer keine bituminösen Körper, so wird nur 1 Cc. Salpetersäure angewandt, ist der Schiefer sehr reich an Bitumen, so wird er gebrannt und der Rückstand in gleicher Weise, auch unter Anwendung von 1 Cc. Salpetersäure behandelt. Nach halbstündigem Digeriren auf dem Wasserbade kocht man die Probe 10—15 Minuten lang. Dann ist alles Kupfer mit allem Eisen, Blei, Zink, Nickel, Cobalt und Mangan gelöst, die grösste Menge nicht gelösten Kupfers betrug 0,01—0,03 Proc. — Aus der so erhaltenen Lösung, welche nur Chlormetalle und keine Salpetersäure mehr enthält, scheidet man den unlöslichen Rest durch Filtration ab. Das Filtrat lässt man in ein Becherglas von 400 Cc. Inhalt tropfen, in welchem sich ein Platinstreifen befindet, auf dem ein Zinkstab von etwa $^1/_2$ Loth Gewicht befestigt ist. In diesem Becherglase wird das Kupfer sofort gefällt und nach $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden ist jede Spur von Kupfer abgeschieden, alle anderen Metalle bleiben in Lösung. Nur Blei kann mit abgeschieden werden, man muss deshalb ein möglichst bleifreies Zink auf dem Platin befestigen (es darf nicht über 0,1—0,3 Proc. Blei enthalten). Das gefällte Kupfer wird mit Wasser gewaschen, nachdem das überschüssige Zink entfernt ist. — Das nun theils flockig abgeschiedene, theils am Platinblech haftende Kupfer wird mit 8 Cc. der Salpetersäure übergossen und bei gelinder Erwärmung gelöst. Etwa im Kupfer gelöstes Blei löst sich mit. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit 10 Cc. einer Ammoniaklösung versetzt, welche auf 2 Vol. Wasser 1 Vol. Aetzammoniak von 0,93 spec. Gew. enthält. Das Kupfer bleibt dann wieder vollständig in Lösung, das Blei wird als Oxydhydrat gefällt. Ohne auf dieses Rücksicht zu nehmen, fügt man von einer Cyankaliumlösung zu der ammoniakalischen Flüssigkeit bis zur Entfärbung hinzu. Diese Cyankaliumlösung ist so gestellt, dass 1 Cc. derselben genau 0,005 Grm. Kupfer anzeigt, so dass bei der oben angegebenen Grösse der Probe jedes Cc. 0,1 Proc. Kupfer ergiebt. — Directe Versuche haben nachgewiesen, dass die neben dem salpetersaurem Kupferoxydammoniak in Lösung vorhandenen Körper keinen solchen Einfluss auf die Titration mit Cyankalium ausüben, dass die Fehler grösser als 0,05 Proc. werden. Wir verweisen in Bezug auf diese Untersuchungen auf das Original, in welchem eine werthvolle Zusammenstellung aller einschläglichen Bestimmungen sich findet.

2. Methode von C. Luckow. 2 Grm. des gepulverten Schiefers werden

in einem Porcellantiegel geröstet unter Umrühren mit einem Platindraht. Man erwärmt mit einem Bunsen'schen Brenner; in 5—8 Minuten ist das Bitumen zerstört. In einem etwa 2 Zoll hohem Becherglase mit flachem Boden wird das Röstgut mit 4 Cc. Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Säure zu 1 Vol. Wasser) 6 Cc. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und etwa 25 Tropfen concentrirter Salzsäure übergossen. Das Becherglas wird dann auf einem Sandbade vorsichtig erhitzt, schliesslich so stark, dass alle Schwefelsäure verdampft ist. Der Rückstand wird nach dem Erkalten mit verdünnter Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) aufgeweicht, die Wände des Becherglases damit abgespritzt, bis dieses etwa halb damit gefüllt ist. Dann fügt man einige Tropfen Weinsäurelösung hinzu und scheidet nun das Kupfer durch einen galvanischen Strom ab. Dazu stellt man zunächst in das Glas einen Platindraht von etwa 1/2 Linie Dicke und 7 1/2 Zoll Länge, der an seinem unteren Ende uhrfederartig in eine Spirale aufgewickelt ist, aus deren Mittelpunct das freie Ende des Drahtes hervorragt. Damit der Draht fest steht, legt man die äussersten Windungen der Spirale an der Wand des Glases an. Ueber diesen Draht stellt man einen gewogenen Cylinder von Platinblech, der an einem Platindraht befestigt ist, so auf, dass er 1 1/2 Linien von der Platinspirale entfernt bleibt und zu etwa 3/4 seiner Höhe in die Flüssigkeit eintaucht. Dieser Cylinder wird mit dem negativen, die Spirale mit dem positiven Pole einer Batterie verbunden. Je nach der Stärke der Batterie wird in 5—8 Stunden alles Kupfer in Form eines fest anhaftenden Ueberzuges am Platinblech abgeschieden. Dann hebt man, ohne den Strom zu unterbrechen, den Platincylinder aus dem Becherglase heraus und öffnet die Schrauben in dem Augenblicke, in dem man den Cylinder in heisses Wasser taucht. Nur auf diese Weise vermeidet man eine Lösung von Kupfer durch die vorhandene freie Salpetersäure. Der mit Wasser abgespülte Cylinder wird schliesslich mit Alkohol übergossen, bei etwa 75° getrocknet und gewogen. Seine Gewichtszunahme ergiebt den Kupfergehalt der Probe. (Z. analyt. Chem. 1869, 1.)

Ueber die Krystallisation der Metalloxyde. Von Sidot. — Krystallisirtes Magneteisen wurde durch 2stündiges Erhitzen von Eisenoxyd oder Colcotar in einem Platintiegel, der in einem irdenen Tiegel stand, auf sehr hohe Temperatur erhalten. Das Eisenoxyd verliert dabei Sauerstoff und nach dem Erkalten bildet das neu entstandene Oxyd eine dem Anschein nach geschmolzene stark magnetische, metallisch aussehende und in Octaëdern krystallisirte Masse. War aber die Temperatur nicht hoch genug oder das Erhitzen nicht lange genug fortgesetzt, so erhält man nur das polarmagnetische Oxyd, welches in Gestalt einer stark zusammengesinterten, aber nicht geschmolzenen Masse auftritt. — Das rothe Manganoxyd, gleichgültig ob es auf nassem oder trockenem Wege erhalten ist, liefert bei gleicher Behandlung ein mit dem Magneteisen isomorphes Oxyd von geschmolzenem Aussehen. Noch leichter erhält man dieses Oxyd krystallisirt, wenn man das natürliche krystallisirte Mangansuperoxyd in einem Platintiegel erhitzt. Es verliert dann Sauerstoff, ändert gleichzeitig seine Krystallform und nimmt ein grauschwarzes, mehr metallisches Aussehen an. In gepulvertem Zustande ist das so erhaltene Oxyd chocoladebraun. — Krystallisirtes Cadmiumoxyd erhält man, wenn man das amorphe Oxyd in einer Porzellanröhre wenigstens 2—3 Stunden in einem Sauerstoffstrome zum Weissglühen erhitzt. Das Oxyd schmilzt zuerst und giebt ein gelbes durchsichtiges Glas, welches sich verflüchtigt und auf dem am Ende der Röhre befindlichen Asbest krystallisirt. Es bildet sich so eine bessere und reichlichere Krystallisation als an den Wänden der Röhre. Die Krystalle scheinen Würfel zu sein und sind tief roth gefärbt. — Das Zinkoxyd erhielt der Verf. in hexagonalen prismatischen Nadeln, als er bei hoher Temperatur einen Sauerstoffstrom über vorhergeglühtes gewöhnliches Zinkoxyd leitete. Als das Chromoxyd in derselben Weise behandelt wurde, entstanden ziemlich grosse schön grüne,

durchsichtige hexagonale Blätter. — Kobalt- und Nickeloxyd werden durch die Hitze allein schon reducirt. (Compt. rend. 69, 201.)

Ueber das magnetische Eisenoxyd und seine Salze. Von J. Lefort. — Das Eisenoxyd-Oxydul, welches man erhält, wenn man eine Mischung von Eisenoxyd- und Oxydulsalzen mit sehr concentrirter siedender Kalilauge fällt, ist ziemlich beständig an der Luft und hat die Zusammensetzung $FeO + Fe_2O_3 + HO$[1]. Es löst sich sehr leicht in concentrirter Salzsäure zu einer goldgelben Flüssigkeit, die beim Verdunsten über Kalk und Schwefelsäure blumenkohlartige Krystalle von der Zusammensetzung $Fe_3Cl_4 + 18HO$ liefert. Erwärmt man die Lösung dieses Salzes, so spaltet es sich und bei nachheriger freiwilliger Verdunstung erhält man nur ein Gemenge von Eisenchlorür und Eisenchlorid. Mit conc. Schwefelsäure giebt das schwarze Oxyd ebenfalls ein Salz, welches sich in weissen, glitzernden, warzigen Krusten absetzt. Es ist sehr hygroskopisch, hat die Zusammensetzung $Fe_3O_4 + 6SO_3 + 15HO$ und spaltet sich sobald man seine Lösung über 75° erhitzt. Die unlöslichen Salze dieses Oxyds lassen sich nicht durch Wechselzersetzung erhalten, weil sich auf diese Weise nur Gemenge von Oxyd- und Oxydulsalzen abscheiden. Versuche, durch Behandlung des schwarzen Oxyds mit sehr concentrirten Lösungen von Arsensäure oder Phosphorsäure die Salze zu erhalten, ergaben ebenfalls kein gutes Resultat, weil die entstandenen Salze immer noch unverändertes Oxyd einschlossen. Lässt man das schwarze Oxyd in einer verschlossenen Flasche mit Blausäure in Berührung, so färbt es sich allmälig intensiv grün. Es war unmöglich, das gebildete Cyanür von dem unangegriffenen Oxyd vollständig zu trennen und der Verf. hat dasselbe aus diesem Grunde nicht analysirt. Die physikalischen Eigenschaften machen es aber sehr wahrscheinlich, dass es mit dem von Pelouze entdeckten Cyanid $Fe_3Cy_4 + 3HO$ identisch ist. (Compt. rend. 69, 179.)

Ueber Ammonium-Legirungen und eine Prüfung auf nascirenden Wasserstoff. Von Albert H. Gallatin. — Wenn nachgewiesen werden kann, dass der Wasserstoff, welcher bei der Zersetzung des Ammoniumamalgams neben Ammoniak entweicht, sich im Status nascendi befindet, so ist dadurch die Existenz von Ammonium in dem Amalgam bewiesen. Bringt man Natrium mit gewöhnlichem Phosphor unter Wasser in Berührung, so entwickelt sich Phosphorwasserstoff. Da freier Wasserstoff mit dem Phosphor keine Verbindung eingeht, so hält der Verf. die Bildung von Phosphorwasserstoff für eine entscheidende Reaction auf Wasserstoff im Entstehungszustand. Als gewöhnliches Ammoniumamalgam, aus Natriumamalgam und Salmiak bereitet, nach der Zersetzung alles Natriums mit kleinen Stücken gewöhnlichen Phosphors zusammengebracht wurde, entwickelten sich viele Blasen von nicht entzündlichem Phosphorwasserstoff. Der Wasserstoff muss danach im Entstehungszustand gewesen sein. — Eine Legirung von Ammonium mit Wismuth hat der Verf. auf ähnliche Weise wie das Ammoniumamalgam dargestellt. Zu Natriumwismuth, durch Zusammenbringen von Natrium mit geschmolzenem Wismuth bereitet, wurde Salmiak und darauf Wasser in einem feinen raschen Strom hinzugesetzt. Das Wismuth schwoll auf, wurde breiartig und porös und erstarrte darauf. Dabei entwickelt sich viel Wasserstoff und Ammoniak. Trocknet man die Legirung und hält sie dann in die Nähe des Ohres, so vernimmt man ein Knistern, welches mehrere Tage lang anhält und von dem Entweichen des Ammoniums herrührt. Unter Wasser entwickelt die Verbindung Wasserstoff und Ammoniak. In einer Kupferlösung bedeckt sie sich rasch mit metallischem Kupfer, eine Eigenschaft, welche bekanntlich nicht dem metallischen Wismuth, wohl aber auch dem Natriumwismuth zukommt. Beim Erhitzen im Vacuum entwickelte die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Legirung das 27fache ihres

1) Alte Atomgewichte.

Volnmens an Gas und die Analyse zeigte, dass dieses Gas Wassersto[...]
Stickstoff enthielt. (Phil. Mag. [4] 38, [...]

Ueber einige Thatsachen zur Geschichte des Schwefels. Von Chevrier. — Der Verf. hat die Einwirkung des electrischen Funkens auf ein Gemenge von Schwefeldampf mit verschiedenen Gasen studirt. Der dazu benutzte Apparat besteht aus einem Glaskolben von 0,5 Liter Inhalt, der mit einem 4fach durchbohrten Stöpsel verschlossen ist. Durch alle 4 Oeffnungen gehen Glasröhren hindurch und durch 2 derselben Platindrähte, die am Ende der Röhren angeschmolzen sind und mit einem Ruhmkorff'schen Apparat in Verbindung stehen. Die beiden anderen Röhren sind umgebogen und dienen die eine zum Eintritt der Gase, die andere zum Austritt der Producte. In den Kolben werden 20—25 Grm. Schwefel gebracht, dann das Gas eingeleitet und darauf der Schwefel zum Sieden erhitzt. Unter beständigem langsamen Einleiten des Gases lässt man dann die Funken überschlagen. *Sauerstoff* und Schwefeldampf bilden ein wenig explosives Gemenge. Es bildet sich schweflige Säure. Ist eines der beiden Gase nur in geringer Menge vorhanden, so erfolgt die Vereinigung regelmässig und ohne Explosion. Es ist leicht die Temperatur so niedrig zu erhalten, dass der Schwefel sich in dem Sauerstoff nicht entzündet. *Wasserstoff* und Schwefel vereinigen sich leicht zu Schwefelwasserstoff. *Stickstoff* scheint ohne Wirkung zu sein. Bei Anwendung von *Stickoxydul* und *Stickoxyd* entstehen schweflige Säure und Stickgas. Leitet man die austretenden Gase in einen trocknen und mit Wasser abgekühlten Recipienten, so verdichten sich darin die prachtvollen Bleikammerkrystalle. *Kohlenoxyd* verbindet sich leicht mit dem Schwefel zu Kohlenoxysulfid, welches aber nicht frei von Kohlenoxyd erhalten werden kann. *Kohlensäure*, die bekanntlich durch den electrischen Funken theilweise in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt wird, liefert Kohlenoxysulfid und schweflige Säure. (Compt rend. 69, 136.)

Notiz über die Darstellung von Kohlenoxyd. Von Chevrier. — Der Verf. leitet das durch Zersetzung von Oxalsäure mit Schwefelsäure erhaltene Gasgemenge zuerst durch eine rothglühende, mit Kohlen gefüllte Röhre und dann durch Kalilauge und Kalkwasser, um die kleine Menge von unzersetzter Kohlensäure zu entfernen. Auf diese Weise lässt sich vollständig reines Kohlenoxyd leicht im Grossen darstellen.
(Compt. rend. 69, 138.)

Taschenapparat für Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Von F. Jicinsky. — Ein cylindrisches Glasgefäss von 1 Cm. Weite und 5 Cm. Länge, welches am oberen Ende durch einen Glasstopfen verschlossen werden kann und von dem der Boden abgesprengt ist, trägt im Innern eine Scheibe von Hartgummi, welche den Raum in zwei über einander liegende Kammern theilt. Die Gummischeibe so gut, wie der Gummistopfen, mit dem die untere Oeffnung des Gefässes geschlossen werden kann, ist in der Mitte durchbohrt. Durch diese Durchbohrungen ist ein Glasrohr geschoben, welches an der oberen Seite rund zugeschmolzen und mit seitlichen Löchern versehen ist, welche bei der richtigen Stellung des Röhrchens durch die Gummischeibe geschlossen werden, während es an dem unteren Ende zu einer Spitze ausgezogen ist, die eine nicht zu feine Oeffnung trägt. Bei dem Gebrauche wird die obere Kammer mit verdünnter Schwefelsäure, die untere mit Schwefeleisen gefüllt, das Rohr wird mit Baumwolle locker gefüllt. Durch richtige Stellung des Röhrchens kann man Säure auf das Schwefeleisen fliessen lassen und das entwickelte Gas tritt durch das Röhrchen aus. Am Hals des Gefässes ist an einer Messingfassung ein Stäbchen angebracht, mit dem man den Apparat in Probirgläser u. s. w. schieben kann.
(Z. analyt Chem. 1869, 56.)

Ueber Phosphamide.

Von Hugo Schiff.

Im 12. Bande, 237 des Bulletin de la société chimiqne finde ich einen Auszug aus einer Abhandlung von Gladstone (Journ. chem. soc. [2] 7, 15) über Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphoroxychlorid. Hiernach sollen bei „mehr oder weniger vollständiger" Sättigung des Oxychlorids mit Ammoniak nur die zwei intermediären Chloroamide:

$$PO\begin{cases}Cl\\Cl\\NH^2\end{cases} \quad \text{und} \quad PO\begin{cases}Cl\\NH^2\\NH^2\end{cases}$$

entstehen, während es Gladstone nicht gelingen wollte, das früher von mir (Ann. Ch. Pharm. 101, 300) beschriebene

Phosphotriamid $PO(NH^2)^3$

zu erhalten. Die Elimination des dritten Chloratoms gelinge nur beim Erwärmen, wobei indessen gänzliche Zersetzung stattfinde. Auch war es Gladstone nicht möglich die beiden Chloramide von dem gleichzeitig entstehenden Salmiak zu trennen. Es ist hiernach offenbar, dass Gladstone nicht unter denselben Bedingungen gearbeitet hat wie ich, und dass jedenfalls das von ihm erhaltene Product von dem meinigen vollständig verschieden ist.

Leitet man *vollkommen trockenes* Ammoniak zu Phosphoroxychlorid, so tritt schon von selbst starke Erwärmung ein und man muss den Zutritt des Gases in der Art mässigen, dass die Erhitzung nicht zu weit gehe. Uebrigens gelingt es in dieser Weise in der That nicht alles Chlor zu eliminiren. Man muss die Masse, wie ich dies schon früher vorgeschrieben habe, mehrmals zerstossen, von Neuem, zuletzt unter Erwärmung, mit Ammoniak behandeln und sie endlich noch einige Zeit gepulvert in einem mit Ammoniak gefüllten Gefässe unter öfterem Umschütteln stehen lassen. Es gelingt dann aber auch das Chlor vollständig in Salmiak zu verwandeln und letzterer lässt sich von dem Triamid ohne Schwierigkeit durch Wasser trennen, denn das Amid wird weder durch kochendes Wasser, noch durch verdünnte Säuren angegriffen. Schon diese Widerstandsfähigkeit unterscheidet mein Triamid von Gladstone's Chloroamiden. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht nur Kaliumphosphat, aber *kein* Chlorkalium. Ein Präparat, welches in einem mit Korkstopfen verschlossenen Röhrchen aufbewahrt worden und nach nunmehr dreizehn Jahren zu einem harten Glas zerflossen war, zeigte sich ebenfalls *frei von Chlor*. — Wird Phosphotriamid bei höherer Temperatur ohne Luftzutritt zersetzt, so verwandelt es sich unter einem Gewichtsverlust von 36 Proc. in *Monophosphamid* NPO nach der Gleichung:

$$PO.N^3H^6 = PO.N + 2NH^3.$$

Hierbei entwickelt sich aber nur Ammoniak und es zeigen sich *keine*

Salmiakdämpfe, wie es der Fall sein müsste, wenn ein gechlortes Amid vorläge.

Betrachtet man die Phosphorsäure als $P\begin{cases}O.OH\\OH\\OH\end{cases}$ und sonach das Oxychlorid als $P\begin{cases}O.Cl\\Cl\\Cl\end{cases}$, so deutet man damit an, dass allerdings *ein* Chloratom eine andere chemische Function habe als die zwei anderen Atome und dieses eine Atom ist vielleicht den Umsetzungen nicht so leicht zugänglich als die übrigen. Jedenfalls gelingt es aber auch dieses dritte Chloratom durch den Ammoniakrest zu ersetzen, wenn man das von mir befolgte Verfahren einhält und es ist auch keineswegs schwierig das Triamid vom Salmiak zu trennen. Es wäre nicht ganz unmöglich, dass Umstände, welche man keiner weiteren Beachtung werth hielt, der gänzlichen Umwandlung hinderlich oder förderlich wären, so z. B. die Gegenwart einer sehr geringen Menge von Acetylchlorid, oder Benzoylchlorid, oder eines der Chloride des Phosphors; es ist dies jedoch wenig wahrscheinlich. — Die Gegenwart von noch etwas Phosphorpentachlorid könnte höchstens einen geringen Chlorgehalt erklären, sofern sich das Ammoniak mit dem Pentachlorid nach einer der folgenden Gleichungen umsetzt:

$$PCl^5 + 4NH^3 = NPCl^2 + 3NH^4Cl.$$

Chlorphosphorstickstoff.

$$PCl^5 + 5NH^3 = N^2\begin{cases}PCl^2\\H^3\end{cases} + 3NH^4Cl.$$

Chlorophosphamid.

Im letzteren Falle würde aber auch hier bei dem Ausziehen des Salmiaks Umwandlung in *Phosphodiamid* statthaben:

$$N^2\begin{cases}PCl^2\\H^3\end{cases} + H^2O = N^2\begin{cases}PO\\H^3\end{cases} + 2HCl.$$

In ganz analoger Weise verläuft die Reaction, wenn man Phosphorpentachlorid mit Anilin behandelt, wie ich dies gelegentlich meiner Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate bereits angedeutet habe. Die sehr energische Reaction führt zu einer etwas gefärbten harten Masse, selbst dann, wenn man überschüssiges Anilin angewandt hatte. Behandelt man dies Rohproduct mit Wasser, so tritt von Neuem Erhitzung ein, es entweicht reichlich Salzsäuregas und es bleibt eine weisse flockig krystallinische Substanz, während das Wasser sehr viel salzsaures Anilin gelöst enthält.

Die weisse Substanz wird durch Wasser und verdünnte Säuren in der Kälte kaum angegriffen; beim Kochen bildet sich allmälig Anilinphosphat; hierbei schmilzt die Substanz schon etwas unterhalb des Siedepuncts des Wassers. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer nicht deutlich krystallinischen Masse, welche nur noch Spuren von Chlor

enthält. Glüht man die Substanz mit Kalk, löst dann in Salpetersäure und übersättigt schwach mit Ammoniak, so fällt die gebildete Phosphorsäure als $P^2Ca^3O^8$ nieder. In dieser Weise wurde der Gehalt an Phosphor zu 10,4 Proc. bestimmt, entsprechend der Formel des

$$\textit{Phosphodianilids}\ N^2\begin{cases}PO\\ 3\,C^6H^5\end{cases}.$$

Für dessen Bildung hätte man die zwei folgenden Phasen anzunehmen:

I. Bei Zusatz des Anilins:

$$PCl^5 + 3\,C^6H^7N = N^2\begin{cases}PCl^2\\ 3\,C^6H^5\end{cases} + NH^4Cl + 2\,HCl.$$

II. Bei der Behandlung mit Wasser:

$$N^2\begin{cases}PCl^2\\ 3\,C^6H^5\end{cases} + H^2O = N^2\begin{cases}PO\\ 3\,C^6H^5\end{cases} + 2\,HCl.$$

entsprechend der Bildungsweise des Phosphodiamids.

Bezüglich des Verhaltens des Anilins zu *Phosphortrichlorür* wurde bereits von A. W. Hofmann beobachtet, dass hierbei eine krystallinische Masse entstehe. Lässt man Anilin allmälig zu Phosphorchlorür treten, welches sich am unteren Ende eines Kühlapparats in einer Kältemischung befindet, so entsteht eine weisse krystallinische Substanz, welche man, um sie vollständig mit Anilin zu sättigen, mehrmals mit einem Glasstab zertheilen muss. Wasser zieht aus dem Endproduct der Einwirkung zunächst salzsaures Anilin aus und lässt eine mehr pulverige Substanz zurück; aber ehe noch das salzsaure Anilin entfernt ist, fängt auch jene Masse an klebrig zu werden und löst sich zuletzt gänzlich im Wasser auf. Die Lösung enthält phosphorige Säure. Erhitzt man die klebrige Substanz, so entwickelt sich Phosphorwasserstoff und es scheiden sich orangefarbene Flocken von Phosphor aus. Es liegt also ein Anilid der phosphorigen Säure vor. Da bei der Reaction des Anilins auf Phosphorchlorür sich nichts verflüchtigt, so konnte durch einfache Bestimmung des Phosphors gefunden werden, wieviel Molecüle Anilin von einem Melecül Chlorür zur Sättigung erfordert würden. Ein sorgfältig bereitetes Präparat wurde zu diesem Zwecke zwischen Löschpapier ausgepresst, über Schwefelsäure getrocknet, durch Erhitzung mit Kalk zersetzt und der Phosphor als $P^2Ca^3O^8$ gewogen. Der Phosphorgehalt wurde zu 4,5 Proc. gefunden, während einer Aufnahme von sechs Molecülen Anilin 4,6 Proc. Phosphor entspricht. Die Umsetzung konnte hiernach nach der Gleichung:

$$PCl^3 + 6\,C^6H^7N = 3\,C^6H^7N,HCl + P(NH.C^6H^5)^3$$

erfolgt sein und letzterer Körper, das Trianilid der phosphorigen Säure, wäre hiernach der in Wasser zuerst weniger lösliche Antheil des Rohproducts; unter Wasseraufnahme verwandelt es sich jedoch allmälig in Anilinphosphit. — Zersetzt man das Product der Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphorchlorür bei höherer Temperatur, so entsteht bekanntlich die Verbindung PN^2H, welche früher als Phosphorstickstoff betrachtet wurde.

Florenz, September 1869.

Ueber Cyantoluylen.

Von W. Irelan jun.

(Vorläufige Mittheilung.)

Vor Kurzem habe ich in dieser Zeitschrift (N. F. 5, 164) die Bildung des Cyanphenylens aus bromphenylschwefelsaurem Kali und Cyankalium beschrieben. Im Anschluss an diese Versuche habe ich neuerdings das Verhalten des chlortoluolschwefelsauren Kalis gegen Cyankalium studirt und jenen ganz entsprechende Resultate gewonnen. Die Einwirkung geht hier viel leichter von statten. Beim Erhitzen eines innigen Gemisches jener Salze sublimiren in dem Hals der vorgelegten Flasche lange Nadeln, welche, durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt, nach der Formel $C_9H_6N_2 = C_7H_6\begin{cases}CN\\CN\end{cases}$ zusammengesetzt sind.

Diese Verbindung giebt beim Kochen mit Kalilauge reichliche Mengen von Ammoniak aus, und bei nachherigem Zusatz von Schwefelsäure fällt die gebildete Dicarbonsäure in Flocken nieder. Dieselbe ist wahrscheinlich Uvitinsäure oder eine damit isomere Säure. Ich bin eben mit Untersuchung derselben beschäftigt.

Auch die Dichlortoluolschwefelsäure liefert unter gleichen Bedingungen eine Cyanverbindung, welche ich ebenfalls weiter untersuchen werde, und die vermuthlich eine Tricarbonsäure von der Zusammensetzung der Trimesinsäure erzeugt.

Leipzig, im September 1869.
Chem. Laboratorium des Professor Kolbe.

Ueber das Verhalten des Epichlorhydrins gegen neutrales schwefligsaures Kali und Cyankalium.

Von O. Pazschke.

(Vorläufige Mittheilung.)

In der Absicht die Säure $C_3H_5O.SO_3H$ darzustellen, habe ich 1 Molecül Epichlorhydrin und 1 Molecül K_2SO_3, letzteres in concentrirter wässeriger Lösung, zusammen in einer Retorte mit aufsteigendem Kühler gekocht.

Nach kurzer Zeit war das Epichlorhydrin verschwunden und die stark gelb gefärbte, stechend riechende Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Mehrfach aus Wasser umkrystallisirt, zeigte sich das Salz der Formel $C_3H_6S_2O_7K_2 + 2H_2O$ entsprechend zusammengesetzt, war also entweder isomer oder identisch mit dem disulfoglycerinsauren Kali von Schäuffelen (Ann. Ch. Pharm. 148,

111). Bei der Vergleichung mit dem aus Dichlorhydrin bereiteten disulfoglycerinsauren Kali zeigten sich beide Salze als vollkommen identisch.

Eine concentrirte Lösung des Kalisalzes liefert auf Zusatz von Chlorbaryum nach einiger Zeit Krusten von sehr kleinen concentrisch gruppirten Nadeln. Dieselben sind in Wasser ziemlich schwierig löslich und haben eine der Formel $C_3H_6S_2O_7Ba_2 + 2H_2O$ entsprechende Zusammensetzung, übereinstimmend mit dem disulfoglycerinsauren Baryt von Schäuffelen.

Die Einwirkung des neutralen schwefligsauren Kalis auf Epichlorhydrin verläuft wahrscheinlich in 2 Phasen, wie folgende Formeln andeuten:

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}CH_2\\ CH_3O\\ Cl\end{matrix}\right\}C + 2\left(\begin{matrix}KO\\ KO\end{matrix}(SO)\right) = \left.\begin{matrix}CH_2K\\ CH_3O\end{matrix}\right\}C\left(\begin{matrix}SO_2\\ SO_2\end{matrix}\right)\begin{matrix}OK\\ OK\end{matrix} + KCl.$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}CH_2K\\ CH_3O\end{matrix}\right\}C\left(\begin{matrix}SO_2\\ SO_2\end{matrix}\right)\begin{matrix}OK\\ OK\end{matrix} + H_2O = \left.\begin{matrix}CH_3\\ CH_3O\end{matrix}\right\}C\left(\begin{matrix}SO_2\\ SO_2\end{matrix}\right)\begin{matrix}OK\\ OK\end{matrix} + KOH.$$

Das freie Kali wirkt ferner zersetzend auf das überschüssige Epichlorhydrin ein, wodurch sich das Auftreten des stechenden Acroleïngeruchs erklärt.

Ich habe auch, um die Richtigkeit der obigen Zersetzungsformeln zu constatiren, 1 Molecül Epichlorhydrin mit 2 Molecülen K_2SO_3 in wässeriger Lösung erhitzt.

Nach vollendeter Einwirkung reagirte die Flüssigkeit stark alkalisch, es war mithin freies Kalihydrat entstanden. — Ich habe endlich noch, wie es scheint mit Erfolg, versucht, die Disulfoglycerinsäure durch Einwirkung von neutralem schwefligsauren Natron auf das chlormethyloisäthionsaure Natron von Darmstädter darzustellen. —

Epichlorhydrin (20 Grm.) und eine wässerige Lösung von Cyankalium (15 Grm. KCy, 60 Grm. H_2O) gelinde erwärmt, wirken mit grosser Heftigkeit auf einander ein. Kühlt man bei eintretender Reaction ab, so scheiden sich beim Erkalten feine Blättchen aus, die sich durch Waschen mit Wasser und Alkohol, und Umkrystallisiren leicht rein erhalten lassen.

Die Krystalle sind farblos, lösen sich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether, und entwickeln beim Kochen mit Kalilauge reichliche Mengen von Ammoniak. Sie scheinen, einer C- und H-Bestimmung zufolge, die Zusammensetzung C_4H_5NO zu besitzen.

Die Ausbeute ist sehr gering; aus 100 Grm. Epichlorhydrin erhält man 2—3 Grm. des Cyanürs; ich bin im Augenblick mit der Darstellung grösserer Mengen von Epichlorhydrin beschäftigt, um jenes Cyanür weiter zu untersuchen.

Ueber die Identität der Dichlorhydrine aus Glycerin und aus Epichlorhydrin.

Von O. Pazschke.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Kolbe habe ich das Dichlorhydrin, welches man durch Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von 4 Th. Glycerin und 3 Thl. Eisessig erhält, mit dem durch directe Vereinigung von Epichlorhydrin und rauchender Salzsäure sich bildenden Dichlorhydrin genau verglichen.

Das aus Glycerin bereitete siedet bei 176—177° C. und besitzt ein spec. Gew. von 1,366 bei 17,5° C. Das aus Epichlorhydrin dargestellte siedet bei 175—176° und besitzt das spec. Gew. 1,366 bei 17,5° C. Auch in ihrer Löslichkeit in Wasser konnte ich keine Verschiedenheit entdecken.

Leipzig, d. 24. Juli 1869.
Laboratorium des Herrn Prof. Kolbe.

Notiz über Dicyannaphtalin.

Von A. Baltzer und V. Merz.

Wie der Eine von uns gezeigt hat (diese Zeitschr. N. F. 4, 33), gehen die Monosulfosäuren der aromatischen Reihe leicht in Cyanüre über, wenn man ihre Alkalisalze mit Cyankalium destillirt.

Ganz entsprechend verhalten sich auch die Disulfosäuren.

Erhitzt man Dikaliumdisulfonaphtalat mit überschüssigem Cyankalium, so destillirt eine Flüssigkeit, welche im Retortenhalse sehr rasch zu einer gelben, schmierigen, doch schwer schmelzbaren Masse erstarrt. 100 Grm. Kaliumsalz gaben etwa 20 Grm. der rohen Verbindung. Wird diese durch Abpressen von öligen Beimengungen befreit, hierauf mit etwas Ligroïn zerrieben nnd zunächst kalt, dann heiss extrahirt, so resultiren gelbliche, grünlich fluorescirende Auszüge, während fast rein weisse Substanz zurückbleibt. Durch partielles Verdampfen der Ligroïn-Auszüge u. s. w. kann noch mehr davon erhalten werden.

Die Substanz enthält zwei Dicyannaphtaline, welche in Alkohol, Ligroïn u. s. w. verschieden löslich und daher leicht zu trennen sind. (Hiernach wäre die bisherige Dinaphtalindisulfosäure ein Gemenge zweier isomerer Verbindungen.)

Auch das löslichere Cyanür wird namentlich von kaltem Alkohol nicht leicht gelöst. Es krystallisirt aus der heissen Flüssigkeit in weissen, feinen, seidenglänzenden Nadeln, welche radial gruppirt sind und kuglige Haufen bilden. Geruch und Geschmack fast null. Schmelzpunct constant 181°. Durch heisse Kalilauge, ebenso durch wässerige Salzsäure bei 190—200° wird das Cyanür, unter Bildung von

Säure und Ammoniak resp. Salmiak, glatt zerlegt. So ergab ein Versuch mit Salzsäure bis an ein Minus von 1 Proc. Salmiak und 2 Proc. Säure die theoretischen Mengen. Aus der sauren, hoch erhitzten Lösung krystallisirt die Carboxylsäure — offenbar eine Naphtalindicarboxylsäure — in deutlichen spiessigen Krystallen, aus siedendem Wasser dagegen blos in äusserst feinen, schön weissen Nadeln — eine Verschiedenheit, die weitere Beachtung verdient.

Das andere Dicyannaphtalin wird nur von viel siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schiesst es in farblosen, ziemlich langen Nadeln an. Schmelzpunct 260°. Der Körper ist offenbar identisch mit der (Deut. chem. G. 2, 358) von den Herren Darmstädter und Wichelhaus ebenfalls aus Dinaphtalindisulfosäure erhaltenen, bei 262° schmelzenden Verbindung.

Wir weisen übrigens darauf hin, dass sich der Eine von uns die Untersuchung der Naphtalindisulfosäure auf ihre Destillationsproducte mit Cyankalium (diese Zeitschr. N. F. 4, 35) ganz ausdrücklich vorbehalten hatte.

Zürich, September 1869.

Laboratorium der Industrieschule.

Ueber isomere Kresole und ihre Derivate.

Von A. Engelhardt und P. Latschinoff.

(Vorgetragen in der zweiten Versammlung der russischen Naturforscher zu Moskau den 23. August 1869.)

Bei der Einwirkung des Chlors auf Thymol $C^{10}H^{14}O$ erhielt bekanntlich Lallemand (Ann. Ch. Pharm. 101, 123; 102, 122) Pentachlorthymol $C^{10}H^{9}Cl^{5}O$, welches sich beim Erwärmen auf 200° unter Bildung von Propylen und eines krystallinischen Körpers von der Zusammensetzung des Tetrachlorkresols $C^{7}H^{4}Cl^{4}O$ zersetzte. Wir haben auch bemerkt (diese Zeitschr. 5, 47), dass sich beim Erwärmen des Thymols mit Schwefelsäure eine Disulfosäure bildet, deren Baryumsalz Kohlenstoff und Baryum in dem Verhältniss von 7 : 2 enthält. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass Thymol *Propyl-* oder *Isopropyl-Kresol* sei. Bei der Fortsetzung unserer Untersuchung über Thymol haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt um diese Voraussetzung zu bestätigen. Da Cymol $C^{10}H^{14}$ aus Römisch-Kümmelöl ein Propyl- oder Isopropyl-Toluol ist, so glaubten wir, dass sich beim Zusammenschmelzen des cymolsulfosauren Kaliums mit Kalihydrat vielleicht Thymol erzeugen lasse. Versuche, die in unserem Laboratorium von Hrn. Salomanoff in dieser Richtung angestellt wurden, haben aber gezeigt, dass sich aus cymolsulfosaurem Kalium kein Thymol, sondern ein mit ihm isomeres ölartiges Cymol-Phenol bilde. Die Untersuchung dieses Phenols wurde aber nicht weiter fortgesetzt, da zu derselben Zeit Pott (Deut. ch. Ges. Berlin 1869, 121)

und Hugo Müller (ebend. 1869, 130) ihre Versuche über denselben Gegenstand publicirt hatten. Da uns die synthetische Darstellung des Thymols aus Cymol nicht gelungen war, so stellten wir eine Reihe von Versuchen an um eine reine Reaction der Zersetzung des Thymols zu erhalten, die das Verhältniss desselben zu anderen Phenolen zu erklären geeignet sei. In dieser Richtung fielen unsere Versuche glücklicher aus. Zwar fanden wir bei wiederholter Untersuchung der Einwirkung von Schwefelsäure auf Thymol, dass sich beim Erwärmen eines Gemenges beider Körper letzteres bei 160° unter Entwickelung von Kohlenoxyd und Bildung einer Sulfosäure zersetzt; da aber die Salze dieser Säure unkrystallisirbar und somit ungeeignet zu einer Untersuchung waren, so wurde diese Reaction von uns nicht weiter verfolgt. Auch die Producte, welche beim Erhitzen von Thymol mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre entstanden, schienen keine günstigeren Resultate einer Untersuchung zu versprechen. Endlich gelang es uns in dem Phosphorsäureanhydrid ein für die reine Zersetzung des Thymols geeignetes Reactif ausfindig zu machen. Versuche haben gezeigt, dass das Thymol beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid sehr leicht und glatt in *Propylen* und *Kresol* zerfällt, welches letztere in Verbindung mit Phosphorsäure bleibt, und daraus vermittelst Kalihydrat ausgeschieden werden kann. Das aus Thymol erhaltene Kresol bezeichnen wir als γKresol und das Thymol ist hiernach ein Propyl- oder Isopropyl-γKresol. Bei der Untersuchung verschiedener Derivate dieses γKresols haben wir gefunden, dass dieselben von den früher beschriebenen Derivaten des Kresols aus Steinkohlentheer sehr verschieden sind. Dieser Umstand veranlasste uns das Kresol durch reine Reaction aus Toluol darzustellen und die Derivate des reinen Products zu untersuchen. Dabei erhielten wir zwei isomere Kresole α und β vollständig verschieden von dem γKresol aus Thymol. Die Beschreibung dieser *drei* isomeren Kresole und ihrer Derivate, bildet den Gegenstand unserer Abhandlung. — Das Kresol C^7H^8O wurde zum ersten Male von Städeler (Ann. Ch. Pharm. 77, 17) im Kuhharn aufgefunden. Später haben Williamson und Fairlie (Ann. Ch. Pharm. 92, 319) gezeigt, dass das Steinkohlentheerkreosot ein bei 203° siedendes Kresol enthält. Derselbe Körper wurde von Duclos (Ann. Ch. Pharm. 109, 135) untersucht, welcher einige Derivate desselben dargestellt hat. Aus dem bei 203° siedenden Kresol haben Kolbe und Lautemann (Jahresb. 1860, 291) die Kresotinsäure synthetisch erhalten. In neuerer Zeit wurde Kresol durch reine Reactionen aus Toluol bereitet: Griess (Jahresb. 1866, 458) hat gezeigt, dass sich Kresol bei der Zersetzung des schwefelsauren Diazotoluols bilde. Körner (diese Zeitschr. N. F. 4, 326) hat dieses Kresol näher untersucht und ein mit ihm isomeres Kresol dargestellt. Endlich erhielt es Würtz (Jahresb. 1867, 611) durch Zusammenschmelzen von toluolsulfosaurem Kalium mit Kalihydrat. Bei der Darstellung des Kresols haben wir die beiden Methoden von Würtz und Griess angewandt und die erhaltenen Producte verglichen; da aber durch die neueren Versuche

von Hübner (diese Zeitschr. N. F. 5, 138), Körner (Compt. rend. 68, 824), Rosenstiehl (ebend. 68, 602), Beilstein (diese Zeitschr. N. F. 5, 280) die Existenz zweier Bromtoluole, Nitrotoluole und zweier Toluidine bekannt gemacht worden war, so stand zu erwarten, dass sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol zwei isomere Toluolsulfosäuren bilden, die ihrerseits wieder zwei isomere Kresole geben würden. In der That bestätigte der Versuch die Richtigkeit obiger Voraussetzung.

Isomere Toluolsulfosäuren $C^7H^7(HSO^3)$. Beim Erwärmen des Toluols mit Schwefelsäure bilden sich zwei isomere Toluolsulfosäuren. Zu ihrer Darstellung wurden 500 Grm. reinen Toluols mit dem gleichen Volum Nordhäuser Schwefelsäure vermischt, während zwei Tagen auf dem Wasserbade erwärmt, die so erhaltene Masse in Wasser aufgelöst, mit Kalk neutralisirt, aus der abfiltrirten Lösung die Schwefelsäure mit Barythydrat, der Ueberschuss des Kalks und Baryts durch Kohlensäure ausgefällt, die abfiltrirte Lösung durch Pottasche zersetzt und die Lösung der Kaliumsalze eingedampft. Beim langsamen Erkalten der nicht zu sehr eingeengten Lösung scheiden sich zwei durch ihre Krystallform sich scharf unterscheidende Kaliumsalze aus. Das eine dieser Salze, welches *α toluolsulfosaures Kalium* ist, löst sich etwas schwerer in Wasser und krystallisirt in grossen prismatischen Krystallen, das andere — *β toluolsulfosaures Kalium* — ist leichter in Wasser löslich und krystallisirt in lockeren, aus feinen Nadeln bestehenden Warzen. Da die beiden Salze zusammenkrystallisiren, so wurden sie auf mechanische Weise durch ein Sieb von einander getrennt, wobei das βSalz mit der Mutterlauge durchgeht, die Krystalle des αSalzes aber auf dem Sieb bleiben. Das so mechanisch getrennte αSalz ist durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein zu bekommen. Ungleich schwerer lässt sich das zweite βSalz im reinen Zustande erhalten. Behufs seiner Reinigung wurde letzteres einige Male aus Wasser und dann aus Alkohol umkrystallisirt, und in diesem Zustande zur Analyse aufbewahrt. Wegen der grossen Schwierigkeit grosse Mengen reinen βSalzes zu bereiten, wandten wir das noch nicht ganz reine, αSalz enthaltende, βSalz zur Darstellung anderer Verbindungen an. Um andere Salze zu gewinnen, zersetzten wir die Kaliumsalze mit Schwefelsäure, extrahirten die abgeschiedenen Säuren mit Alkohol und neutralisirten mit Baryumcarbonat.

α Toluolsulfosaures Kalium $C^7H^7KSO^3 + H^2O$, ist leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt beim langsamen Erkalten der nicht zu stark eingeengten Lösung in schönen verlängerten sechsseitigen Tafeln oder langen, dem Salpeter ähnlichen, Prismen; aus stark eingedampften Lösungen in langen Nadeln. Es löst sich in heissem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in Nadeln. Die Krystalle verwittern an der Luft.

α Natriumsalz krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen.

α Baryumsalz $C^7H^7BaSO^3$ ist leicht löslich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösungen in glänzenden Blättchen.

α Calciumsalz krystallisirt aus Alkohol in Nadeln.

α Bleisalz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in zu Warzen vereinigten Nadeln.

β Toluolsulfosaures Kalium $C^7H^7(KSO^3) + \frac{1}{2} H^2O$. Das reine β Salz unterscheidet sich sehr scharf von dem α Salz. Es ist sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirt in lockeren aus feinen Nadeln bestehenden Warzen. Ist leicht löslich in kochendem Weingeist und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen.

β Toluolsulfosaures Baryum $C^7H^7(BaSO^3) + x aq$. Ist leicht löslich in kochendem Wasser und krystallisirt in weissen Warzen.

Isomere Kresole. C^7H^8O.

α Kresol. Man erhält das α Kresol: 1. beim Zusammenschmelzen des α toluolsulfosauren Kaliums mit Kaliumhydrat; 2. bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf festes α Toluidin. In beiden Fällen ist das Product, bei Anwendung ganz reinen Materials, reines α Kresol, dessen Benzoylverbindung ein fester, bei 70° schmelzender, schön krystallisirender Körper ist. Ist das Material nicht ganz rein, enthält das α Salz eine Beimischung des β Salzes, oder das α Toluidin eine Beimischung des flüssigen β Toluidins, so erhält man unreines β haltiges α Kresol und bei der Einwirkung des Chlorbenzoyls auf dieses Kresol mit dem festen α Benzoylkresol zusammen noch das flüssige β Benzoylkresol. Zur Darstellung des α Kresols aus α toluolsulfosaurem Kalium wurde das Salz mit 3 Theilen Kalihydrat in einer eisernen Schale geschmolzen, die geschmolzene Masse in Wasser aufgelöst, mit Salzsäure versetzt, das ausgeschiedene Kresol mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und, nach Verdampfen des Aethers, das Kresol im Kohlensäurestrom destillirt. 50 Grm. α toluolsulfosauren Kaliums gaben 15 bis 16 Grm. α Kresol. Um ferner das α Kresol aus α Toluidin zu gewinnen, verwandelt man letzteres durch salpetrige Säure in schwefelsaures Diazotoluol und scheidet aus dieser Verbindung durch Kochen mit Wasser das α Kresol ab. 150 Grm. Toluidin gaben 30 Grm. Kresol. Das aus Toluidin dargestellte α Kresol erwies sich in allen seinen Derivaten vollkommen identisch mit dem α Kresol aus α toluolsulfosaurem Kalium.

Sehr reines α Kresol entsteht leicht aus α Benzoylkresol. Zu dem Zwecke wird unreines Kresol mit Chlorbenzoyl behandelt und die durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigte α Benzoylverbindung durch Erwärmen mit Kalilösung auf dem Wasserbad zersetzt. Auf diese Weise erhält man ein sehr reines ungefärbtes α Kresol.

Das *α Kresol* ist eine durchsichtige wasserhelle Flüssigkeit; dieselbe erstarrt in einer Kältemischung zu einer blätterigen krystallinischen Masse, welche bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nicht wieder schmilzt. Es hat einen phenolartigen, unangenehmen Geruch nach faulem Harn und kocht bei 198—200°. Vermuthlich war das von Städeler aus Harn dargestellte Kresol das α Kresol, welchem der Harn seinen unangenehmen Geruch verdankt.

α Benzoylkresol $C^7H^7O(C^7H^5O)$. Man erhält diese Verbindung

durch Einwirkung des Chlorbenzoyls auf αKresol. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in einer Mischung von Aether und Alkohol und krystallisirt bei langsamem Verdunsten derselben in schönen grossen sechsseitigen Tafeln heraus. Es schmilzt bei 70°. Beim Erwärmen mit Kalilösung zersetzt es sich in Benzoësäure und αKresol.

α *Aethylkresol*. Entsteht beim Erwärmen des αKresols mit Kalihydrat, Alkohol und Jodäthyl. Bildet eine aromatische, in Wasser unlösliche, bei 186—188° siedende Flüssigkeit.

α *Kresolsulfosäure*. Erwärmt man αKresol mit Schwefelsäure, so resultirt diese Säure, welche immer dieselbe ist, mag man, wie wir uns überzeugt haben, αKresol aus αToluolsulfosäure oder αKresol aus αToluidin anwenden. Es verdient bemerkt zu werden, dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf αKresol stets nur *eine* αKresolsulfosäure hervorgeht. α *Kresolsulfosäure* bildet sich ferner durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf α *Toluidinsulfosäure* (d. Zeitschr. N. F. 5, 213). Die aus αToluidin und Schwefelsäure dargestellte αToluidinsulfosäure wurde fein zerrieben, in Alkohol, in welchem sie unlöslich ist, suspendirt und salpetrige Säure eingeleitet. Nach einiger Zeit verwandelte sich die αToluidinsulfosäure in eine Diazosäure, die sich beim Kochen mit Wasser unter Entwickelung von Stickstoff und Bildung der αKresolsulfosäure zersetzte. Die auf diese Weise entstandene αKresolsulfosäure erwies sich als vollkommen identisch mit der aus αKresol dargestellten Säure.

α *Kresolsulfosaures Kalium* $C^7H^6(KSO^3)OH + 2H^2O$. Ist sehr leicht löslich in kochendem Wasser und krystallisirt bei langsamem Erkalten der Lösung in schönen grossen durchsichtigen platten sechsseitigen Prismen. Es löst sich in kochendem Weingeist und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln.

α *Kresolsulfosaures Baryum* $C^7H^6(BaSO^3)OH$. Ist viel schwerer löslich in kochendem Wasser als das Kaliumsalz. Beim Erkalten erstarrt zuweilen die gesättigte heisse Lösung zu einer aus Blättchen bestehenden Masse; lässt man aber das Krystallisationsgefäss an einem warmen Orte stehen, so verwandeln sich nach einiger Zeit diese Blättchen in grosse Tafeln des wasserfreien Baryumsalzes. Einmal ausgeschiedene Krystalle des wasserfreien Salzes lösen sich nachher sehr schwer in Wasser. Am schönsten krystallisirt dieses Salz beim langsamen freiwilligen Verdampfen der Lösungen: es scheidet sich dann in grossen durchsichtigen Tafeln aus.

α *Basisches Baryumsalz* $C^7H^6(BaSO^3)OBa + 2H^2O$. Fügt man zu einer Lösung des Baryumsalzes oder zu einer mit Chlorbaryum versetzten Lösung des Kaliumsalzes Barytwasser zu, so scheidet sich das basische Baryumsalz als weisser, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag aus. Das basische Salz ist selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten der kochenden Lösungen in feinen Nadeln.

α *Kresolsulfosaures Blei*. Ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in Warzen. Die Salze der αKresolsulfosäure geben mit basisch essigsaurem Blei einen weissen Niederschlag von basischem Blei-

salz; sie werden durch eine Lösung von Eisenchlorid schön violett gefärbt.

Während alle Salze der *α* Kresolsulfosäure sehr gut krystallisiren, sind die Baryum- und Blei-Salze der von Duclos aus bei 203° siedendem Kresol des Steinkohlentheerkreosots dargestellten Kresolsulfosäure unkrystallisirbar und amorph. Daher war das von Duclos untersuchte Kresol kein reines *α* Kresol.

α Kresoldisulfosäure. *α* Kresoldisulfosaures Kalium wurde mit Nordhäuser Säure, welcher wasserfreie Schwefelsäure zugesetzt war, während einiger Zeit auf dem Wasserbade erhitzt; die erhaltene Masse in Wasser aufgelöst, mit kohlensaurem Baryum gesättigt und die abfiltrirte Lösung durch schwefelsaures Kalium in das Kaliumsalz verwandelt.

α Kresoldisulfosaures Kalium $C^7H^5(KSO^3)^2OH + 3H^2O$. Ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt in grossen durchsichtigen Krystallen, die an der Luft sehr bald verwittern.

α Kresoldisulfosaures Baryum $C^7H^5(BaSO^3)^2OH + 2\frac{1}{2}H^2O$. Beim Vermischen einer Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum scheidet sich das schwerlösliche kresoldisulfosaure Baryum in langen Nadeln aus.

β Kresol. Wir haben kein reines, von *α* Kresol freies *β* Kresol in Händen gehabt. Das *β* Kresol wurde dargestellt durch Zusammenschmelzen des *β* toluolsulfosauren Kaliums mit Kalihydrat und durch Zersetzung des flüssigen *β* Toluidins durch salpetrige Säure. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die in beiden Fällen erhaltenen Kresole mit einander identisch sind; dennoch wagen wir nicht dies bestimmt zu behaupten und beabsichtigen neue Versuche über diesen Gegenstand anzustellen.

Das, einige Male aus Wasser und dann aus Weingeist umkrystallisirte, dem Anscheine nach reine *β* toluolsulfosaure Kalium gab beim Behandeln mit Kalihydrat flüssiges Kresol, welches im Kohlensäurestrom bei 185—189° überdestillirte. Die aus diesem Kresol erhaltene Benzoylverbindung stellte ein flüssiges Oel dar, aus welchem sich bei längerem Stehen einige Krystalle der *α* Verbindung ausschieden. Das von diesem Krystalle getrennte Oel blieb aber flüssig und bestand grösstentheils aus *β* Benzoylkresol. Aus weniger reinem *β* toluolsulfosauren Kalium haben wir das *β* Kresol auf folgende Weise gewonnen. Das Gemenge der beiden Salze, welches sich durch Verdampfen der, nach dem Auskrystallisiren des *α* Salzes, zurückgebliebenen Mutterlauge ausgeschieden hatte und hauptsächlich das *β* Salz enthielt, wurde mit Kalihydrat zusammengeschmolzen. Aus dem nun resultirenden Gemenge beider Kresole trennte man durch Abdestilliren im Kohlensäurestrome den unter 195° übergehenden Antheil, behandelte denselben mit Chlorbenzoyl und krystallisirte die Benzoylkresole aus Aether um; hierdurch schied sich die *α* Benzoylverbindung in Krystallen aus, während das hauptsächlich aus der *β* Benzoylverbindung bestehende Oel mit der Mutterlauge von den Krystallen abgegossen

wurde. Das Oel gab, mit Kalihydrat zersetzt, das βKresol, aus welchem das unter 190° Uebergehende abdestillirt wurde. Für die vollständige Ausscheidung jeder Spur αKresols aus dem so erhaltenen Product haben wir indess keine Methode finden können. Wir bereiteten auch βKresol nach dem Verfahren von Griess durch Zersetzung des βToluidins mit salpetriger Säure, indem reines Toluol nach Beilstein's (diese Zeitschr. N. F. 5, 521) Anweisung in flüssiges βNitrotoluol und wiederum in das flüssige βToluidin übergeführt wurde.

Das *βKresol* C^7H^8O aus βtoluolsulfosaurem Kalium stellt eine durchsichtige, wasserhelle, in einer Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit dar, die im Kohlensäurestrom unter 189° übergeht. Das beschriebene βKresol enthielt noch αKresol.

βBenzoylkresol $C^7H^7O(C^7H^5O)$ ist ein gelbes dickes Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether.

βKresolsulfosäure wird erhalten durch Einwirkung der Schwefelsäure auf βKresol. Da, wie bemerkt, unser βKresol stets mit αKresol verunreinigt war, so erhielten wir bei der Behandlung dieses Kresols zwei Sulfosäuren α und β. Diese Säuren unterscheiden sich sehr scharf durch ihre basischen Baryumsalze, zu deren Darstellung folgendes Verfahren angewandt wurde. Das βKresol wurde mit Schwefelsäure verbunden, die erhaltene Säure mit Baryumcarbonat gesättigt und aus der abfiltrirten kochenden Lösung durch Barythydrat das schwerlösliche basische Baryumsalz der αKresolsulfosäure ausgeschieden. Das Filtrat von letzterem gab nach dem Eindampfen und Erkalten eine aus kleinen Warzen bestehende Krystallisation des basischen βBaryumsalzes.

βKresolsulfosaures Baryum $C^7H^6(BaSO^3)OH + x\,H^2O$, ist sehr leicht löslich in Wasser, unkrystallisirbar; löst sich in kochendem Weingeist und scheidet sich beim Erkalten der Lösung als weisses Pulver ab.

βBasisches Baryumsalz $C^7H^6(BaSO^3)OBa + 2\,H^2O$. Ist viel leichter löslich in kochendem Wasser als das entsprechende αSalz und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in kleinen Warzen.

βKaliumsalz ist leicht löslich in Wasser und unkrystallisirbar.

Wir beabsichtigen diese βKresolderivate noch weiter zu untersuchen.

Das aus βToluidin dargestellte, noch αKresol haltende βKresol stellte ein gelbes unter 190° siedendes Oel dar; das aus diesem Kresol erhaltene Benzoylkresol war eine gelbe ölartige Flüssigkeit. Wir haben einige Versuche über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amidotoluolsulfosäure von Bek (diese Zeitschr. N. F. 5, 209) und auf βToluidinsulfosäure von Malyscheff (ebend. 5, 212) angestellt. In beiden Fällen wurden krystallisirbare Diazosäuren erhalten, die sich beim Kochen mit Wasser unter Entwickelung von Stickstoff zersetzten und Kresolsulfosäuren gaben, deren Salze leicht zersetzbar und unkrystallisirbar waren.

γKresol C^7H^8O (aus Thymol). Beim Erwärmen mit Phosphor-

säureanhydrid zersetzt sich das Thymol ($C^{10}H^{14}O$) unter Entwicklung von reinem Propylen C^3H^6 und Bildung einer dicken, etwas gelblichen Masse, die beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat das γ Kresol giebt. 100 Grm. Thymol wurden in einem Kolben mit 35 Grm. Phosphorsäureanhydrid erwärmt, bis die Entwicklung des Gases nachliess. Dieses vereinigte sich mit Brom zu 105 Grm. reinem Brompropylen $C^3H^6Br^2$. Die im Kolben zurückgebliebene dicke, etwas gelbliche Flüssigkeit wurde mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, die erhaltene Masse in Wasser gelöst, die Lösung mit Aether behandelt, durch Salzsäure das γ Kresol ausgeschieden, mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung getrocknet, der Aether abgedunstet und im Kohlensäurestrom destillirt, wobei 40 Grm. des bei 196—204° übergehenden γ Kresols und 10 Grm. eines bei 206—220° siedenden, nicht weiter untersuchten Oels gewonnen wurden.

γ Kresol ist eine durchsichtige, in der Kältemischung nicht erstarrende, bei 195—200° siedende Flüssigkeit von phenolartigem, aber nicht die Eigenthümlichkeit des α Kresols besitzendem Geruch.

γ Benzoylkresol $C^7H^7O(C^7H^5O)$. Entseht beim Erwärmen des γ Kresols mit Chlorbenzoyl unter Entwicklung von Salzsäure in Form eines nach der Destillation zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrenden Oeles. Es schmilzt bei 38° und destillirt zwischen 290 bis 300°.

γ Aethylkresol ist ein aromatisches, bei 188—191° siedendes Oel.

γ Kresolsulfosäure wurde beim Erwärmen des γ Kresols mit einer äquivalenten Menge gewöhnlicher Schwefelsäure erhalten.

γ Kresolsulfosaures Kalium $C^7H^6(KSO^3)OH + 2^1/_2 H^2O$ ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in Nadeln oder kurzen Prismen. Es löst sich in Alkohol.

γ Kresolsulfosaures Baryum $C^7H^6(BaSO^3)OH + H^2O$. Ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in harten Warzen.

γ Basisches Baryumsalz $C^7H^6(BaSO^3)OBa + 2H^2O$. Beim Vermischen einer Lösung des Baryumsalzes mit Barytwasser scheidet sich das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche basische Baryumsalz in zu Kugeln vereinigten feinen Nadeln aus.

Die Salze der γ Kresolsulfosäure geben mit einer Lösung von basisch essigsaurem Blei einen weissen Niederschlag des basischen Salzes. Eisenchloridlösung färbt die Salze der γ Kresolsulfosäure violett.

Isomere Kresotinsäuren $C^8H^8O^3$.

Bei Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf bei 203° siedendes Kresol aus Steinkohlentheeröl erhielten bekanntlich Kolbe und Lautemann die bei 153° schmelzende und dann bei 144° erstarrende Kresotinsäure $C^8H^8O^3$. Unlängst zeigte Vogt (Deut. ch. Ges. Berlin 1869, 284), dass beim Zusammenschmelzen der Chloroxysulfosäure mit Kalihydrat eine bei 148° schmelzende Kresotinsäure entsteht.

Wir haben aus den drei isomeren Kresolen *drei* isomere Kresotinsäuren dargestellt.

α Kresotinsäue $C^8H^8O^3$. Leitet man Kohlensäure in α Kresol,

während sich zugleich Natrium in letzterem auflöst, so bildet sich αKresotinsäure, aber nur in sehr geringer Menge. 10 Grm. αKresol gaben auf diese Weise nur 0,2 Grm. αKresotinsäure. Die αKresotinsäure ist löslich in kochendem Wasser und krystallisirt in langen Nadeln. Sie schmilzt bei 147—150° und wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

βKresotinsäure $C^8H^8O^3$. Wirkt zugleich Kohlensäure und Natrium auf noch αKresol enthaltendes βKresol ein, so geht die Bildung der Kresotinsäure weit leichter, als in vorigem Falle vor sich. Dem Gemenge von α- und βKresol entsprechend erhielten wir auch bei dieser Reaction α- und βKresotinsäure. Das ausgeschiedene Gemisch beider Säuren wurde mit kleinen Mengen Wassers ausgekocht und die aus jeder Auskochung erhaltene Portion besonders gesammelt. Die letzten derselben enthielten ein bei 147—150° schmelzendes Product, welches sich als αKresotinsäure erwies. Die ersten Auskochungen hatten eine beim Erkalten der Lösung in langen Nadeln krystallisirende Säure ausgeschieden, deren Schmelzpunct bei 114° liegt. Eisenchlorid färbt die Säure violett. Ihr Baryumsalz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und bleibt beim Verdampfen der alkoholischen Lösung als brauner Syrup zurück; die daraus abgeschiedene Säure schmilzt bei 114°, hat die Zusammensetzung $C^8H^8O^3$, enthält aber in diesem Zustande vielleicht noch ein wenig αSäure.

γKresotinsäure $C^8H^8O^3$ entsteht bei gleichzeitiger Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf γKresol (aus Thymol). Die Reaction geht sehr gut und γKresotinsäure bildet sich in grosser Menge. Sie ist löslich in kochendem Wasser und krystallisirt in Nadeln; schmilzt bei 168—173° und wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Das Baryumsalz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in zu Sternen vereinigten Nadeln.

Isomere Toluylsäuren. Unlängst zeigte Merz (diese Zeitschr. N. F. 4, 33), dass bei der Destillation von toluolsulfosaurem Kalium mit Cyankalium, Cyantoluol entsteht, welches sich beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat in Ammoniak und Toluylsäure zersetzt.

Wir unterwarfen obiger Reaction αtoluolsulfosaures Kalium, zersetzten das resultirende Oel mit Kalilösung zu Ammoniak und einer bei 173° schmelzenden Tolnylsäure, deren Baryumsalz die Zusammensetzung $C^7H^7BaO^2$ hatte.

βToluolsulfosaures Kalium, welches noch αSalz enthielt, gab auf dieselbe Weise behandelt, ein bei 120° schmelzendes Gemenge beider Toluylsäuren. Mangel an Material verhinderte aber eine genauere Untersuchung der isomeren Säuren.

Diese Arbeit erscheint (in russischer Sprache) vollständig und mit analytischen Belegen versehen in den Verhandlungen der 2. russischen Naturforscherversammlung.

St. Petersburg, den 20. September 1869.

Ueber einige Umsetzungsproducte der trichlormethylschwefligen Säure.[1])

Von O. Loew.

Wird Trichlormethylsulfinsäure, oder deren Salze, mit Brom versetzt, so entsteht, wie früher erwähnt (diese Zeitschr. N. F. 5, 82), ein weisser Niederschlag, das Trichlormethylsulfonbromid. Dieses Bromid unterliegt einer Zersetzung, wenn es in alkoholischer Lösung im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 100—110° C. erhitzt wird. Beim nachherigen Verdünnen des Röhreninhalts mit Wasser scheidet sich ein schweres Oel ab und die überstehende Flüssigkeit enthält freie schweflige Säure.

Dieses Oel wurde mit verdünntem Kali geschüttelt und rectificirt. 0,392 Grm. lieferten 1,224 AgCl + AgBr, woraus durch Reduction 0,833 Grm. metallisches Silber erhalten wurden, entsprechend = 53,06 Proc. Cl und 41,33 Proc. Br, welche Verhältnisse auf die Formel CCl_3Br stimmen, die 53,65 Cl; 42,28 Br; 4,07 C. verlangt. Die Spaltung findet daher nach folgender Gleichung statt:

$$(CCl_3)[SO_2]Br \;=\; CCl_3Br \;+\; SO_2 .$$

Trichlormethylsulfonbromid — Carbontrichlorbromid

Neben schwefliger Säure findet sich noch eine andere Säure in geringer Menge vor, die sich wie Trichlormethylsulfonsäure verhält. Diese Zersetzung ist somit analog der beim Trichlormethylsulfon*chlorid* beobachteten, das sich in Carbontetrachlorid und schweflige Säure spaltet; und es steht das Carbontrichlorbromid zum bekannten Perchloräthylenbromid in derselben Beziehung wie das Carbontetrachlorid zum sogenannten Kohlensesquichlorid.

Das Carbontrichlorbromid siedet bei 98° C. und zerlegt sich, durch eine heisse Glasröhre geleitet, in Brom und festen Chlorkohlenstoff; es gleicht im Allgemeinen sehr dem Carbontetrachlorid und zeigt auch denselben Widerstand gegen chemische Agentien.

Um das analoge Jodid zu erhalten, versuchte ich zuerst Jodkalium auf Trichlormethylsulfonchlorid wirken zu lassen; hierbei entsteht jedoch immer trichlormethylschwefligsaures Kalium und Jod wird in Freiheit gesetzt, also zeigt sich Jod gänzlich umgekehrt zum Verhalten des Broms; auch andere Versuche, Trichlormethylsulfonjodid und Carbontrichlorjodid zu erhalten, schlugen fehl.

Da Harnstoffe, deren Wasserstoff durch organische Sulfonsäureradicale vertreten ist, bis jetzt nicht dargestellt worden sind, versuchte ich Trichlormethylsulfonharnstoff zu erhalten durch Erwärmen eines Gemisches äquivalenter Mengen Harnstoff und Trichlormethylsulfonbromid; der Verlauf der Reaction war jedoch nicht der gehoffte, es

1) Aus einer Abhandlung in den „Annals of the Lyceum of nat. science" New-York.

bildete sich einerseits Trichlormethylsulfinsäure und ein anderer Theil des Bromids ging unter Abspaltung von SO_2 in Carbontrichlorbromid über; gleichzeitig trat Kohlensäure und Bromwasserstoff auf.

Um das bis jetzt noch unbekannte Dichlormethylensulfon = $(CCl_2)[SO_2]$ darzustellen, unterwarf ich trichlormethylsulfinsaures Natrium und Blei der trocknen Destillation, wobei ich die Realisirung folgender Gleichung hoffte:

$$(CCl_3)[SO]ONa = NaCl + (CCl_2)[SO_2].$$

In der That wurde unter andern ein krystallinischer, penetrant riechender Körper erhalten, der angestellten Versuchen zufolge wohl diese Zusammensetzung hat, die Menge desselben war jedoch immer sehr gering, indem sich der grössere Theil der primär entstandenen Verbindung sofort weiter spaltete in freie schweflige Säure und ein Oel, das den Siedepunct und alle Eigenschaften des Perchloräthylens hat:

$$2((CCl_2)[SO_2]) = 2SO_2 + C_2Cl_4.$$

City College in New-York, im September 1869.

Notiz über die Einwirkung des Sonnenlichts auf Jodkalium.

Von O. Loew.

Eine Lösung von Jodkalium nimmt, auch wenn in gut schliessenden Gläsern aufbewahrt, allmälig eine schwach gelbliche Färbung von einer Spur freien Jods an. Um den dabei stattfindenden Einfluss des Sonnenlichts etwas besser verfolgen zu können, schloss ich in mehrere Glasröhren zu $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ des Volums concentrirte Jodkaliumlösung ein; der Rest des Volums war Luft, frei von jeder fremden Beimischung. In andere Röhren wurde Jodkaliumlösung so eingeschmolzen, dass keine Spur Luft vorhanden war, was dadurch bewerkstelligt wurde, dass man die Röhre während des Siedens der Flüssigkeit abschmolz. Sämmtliche Röhren wurden dem directen Sonnenlicht exponirt; diejenigen, in denen Luft vorhanden war, färbten sich nach Verlauf von 8—10 Tagen gelblich, doch nahm diese Färbung über einen gewissen Grad hinaus nicht mehr zu und blieb selbst nach 3 Monaten noch dieselbe. Beim Oeffnen zeigte sich, dass eine blos sehr geringe Menge des Sauerstoffs der miteingeschlossenen Luft verschwunden war.

Die andern Röhren jedoch, in denen keine Luft vorhanden war, blieben selbst nach 4 Monaten noch *völlig farblos*. Daraus folgt:

1. Sauerstoff vermag unter dem Einfluss des Sonnenlichts eine gewisse, geringe Quantität Jod abzuscheiden unter gleichzeitiger Bil-

dung von der entsprechenden Menge Kaliumhydrat, das in einer gewissen Verdünnung neben Jod (oder vielmehr Kaliumbijodid) ohne Umsetzung bestehen kann.

2. Auch bei überschüssigem Sauerstoff wird diese Jodausscheidung nicht vergrössert, da die enggezogene Gränze von der Tendenz des Jods, sich mit Kaliumhydrat in Jodkalium und Kaliumjodat umzusetzen, bestimmt wird.

3. Die Ozonreaction mittelst Jodkaliumstärkekleister kann blos dann eine entscheidende sein, wenn das directe Sonnenlicht seinen Einfluss nicht geltend machen konnte.

City-College in New-York, im September 1869.

Ueber die Fällbarkeit des Kobalts durch Schwefelwasserstoff und Reinigung kobalthaltiger Mangansalze.

Von F. Muck.

(Mitgetheilt in der chem. Section der Niederrhein. Gesellsch. f. Natur- u. Heilkunde am 24. Juli 1869.)

Bei Gelegenheit meiner Arbeiten mit Mangansalzen sind mir solche (Chlorid und Sulfat) von *ganz beträchtlichem Kobaltgehalt* vorgekommen, durch welchen manche Braunsteine ausgezeichnet sind. Weder aus diesen noch aus den daraus erhaltenen Lösungen lässt sich das Kobalt auf einfache Weise entfernen, da die Sulfate und die Chloride beider Metalle isomorph und gleich löslich, mithin nicht durch Krystallisation trennbar sind. Zwar lässt sich durch *wenig* Schwefelammon das Kobalt ausfällen, wodurch aber eben Verunreinigung mit Ammoniumsalzen stattfindet. Ich bin in der Lage, eine äusserst expedite Reinigungsmethode der Mangansalze von Kobalt mitzutheilen, deren ich mich seither bediene, und welche sich auf die Fällbarkeit des Kobalts durch Schwefelwasserstoff unter *geeigneten* Bedingungen gründet. Es gilt für ausgemacht, dass Kobalt selbst aus neutralen Salzlösungen mit stärkeren (Mineral-) Säuren nicht gefällt werde. Dem ist jedoch nicht ganz so. Allerdings werden *kalte* Lösungen von Kobaltchlorid und -Sulfat nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt. Anders verhalten sich *heisse* Lösungen, aus welchen durch eingeleiteten Schwefelwasserstoff sofort Schwefelkobalt gefällt wird, jedoch nur eine begränzte Menge, da die wenige dabei frei gewordene Säure weitere Fällung verhindert. Stumpft man jene durch etwas Mangancarbonat ab, so wird abermals Schwefelkobalt aus der nunmehr neutralen Lösung gefällt. Man hat also nur nöthig, in der kochend heissen kobalthaltigen Manganlösung Mangancarbonat zu suspendiren und Schwefelwasserstoff einzuleiten,

um in wenigen Minuten vollständige Fällung des Kobalts zu erzielen, und nach Wegkochen des Schwefelwasserstoffs eine reine Manganlösung zu erhalten.

Bonn, d. 11. October 1869.

Ueber das Phenol aus Oxybenzoesäure.

Von G. Rosenthal.

Ich habe aus Oxybenzoësäure durch Destillation mit Kalk Phenol dargestellt und in Bezug auf seine Identität mit dem gewöhnlichen aus Theer und dem aus Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure untersucht. Die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften zeigte, dass dasselbe von jenen nicht verschieden ist und dass somit alle bis jetzt darstellbaren Phenole als identisch zu betrachten sind.

Ueber Aethyloxybenzoesäure.

Von G. Rosenthal.

Ich versuchte aus Oxybenzoësäure eine Säure von der Formel $C_6H_3\begin{cases}OH\\COOH\\COOH\end{cases}$ zu erhalten, indem ich auf die Verbindung $C_6H_4\begin{cases}OH\\COOC_2H_5\end{cases}$ Kohlensäure und Na einwirken liess. Der Versuch gelang nicht, ich erhielt jedoch eine Verbindung, die Aethyloxybenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\COOH\end{cases}$ die offenbar durch Umlagerung von Na und C_2H_5 entsteht. Ich wiederholte den Versuch ohne Anwendung von CO_2 und erhielt dieselbe Verbindung. Zur endgültigen Feststellung verglich ich sie mit der aus Oxybenzoësäure durch Erhitzen mit KHO und C_2H_5J darzustellenden Substanz, und fand sie damit vollstänig identisch. Eine nähere Beschreibung der neuen Verbindung behalte ich mir vor.

Ueber die Constitution der unterschwefligen Säure. Von C. Schorlemmer. — Dupré (s. diese Zeitschr. N. F. 3, 510) hat die Ansicht ausgesprochen, dass die unterschweflige Säure der Ameisensäure analog constituirt, dass sie Ameisensäure sei, in welcher der Kohlenstoff durch Schwefel vertreten ist. Eine ähnliche Ansicht hat Odling vor Kurzem ausgesprochen. Er drückt das Verhältniss dieser Säure zu der schwefligen und Schwefelsäure durch die Formeln

$$SO_2\begin{cases}H\\H\end{cases},\quad SO_2\begin{cases}HO\\H\end{cases}\quad \text{und}\quad SO_2\begin{cases}HO\\HO\end{cases}$$

aus. Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass diese Ansichten nicht richtig sein können, weil, wie schon Pape nachgewiesen habe, die Angabe von Rose, dass kein wasserstofffreies unterschwefligsaures Salz existiren könne, unrichtig sei und den bei 215° getrockneten Salzen mit Natrium, Kalium, Baryum und Blei die Formeln: $Na_2S_2O_3, K_2S_2O_3, BaS_2O_3, Pb_2S_2O_3$ zukommen. Auch die Spaltung der unterschwefligen Säure in Schwefel und schweflige Säure zeigt, dass die ältere Betrachtungsweise, nach welcher die 3 Säuren in folgendem Verhältniss stehen:

$$SO_2\begin{cases}H\\HO\end{cases}, \quad SO_2\begin{cases}HS\\HO\end{cases}, \quad SO_2\begin{cases}HO\\HO\end{cases}$$

beibehalten werden müsse. (Chem. Soc. J. 7, 254. July 1869.)

Ueber Regnault's gechlortes Chlormethyl. Von W. H. Perkin. (Vergl. diese Zeitschr. N. F. 4, 714 u. 5, 91) — Der Verf. hat den Versuch von Regnault wiederholt und auf überschüssiges Chlormethyl (aus Holzgeist mit Salzsäure dargestellt) Chlorgas im Sonnenlicht einwirken lassen. Das Product wurde mit Wasser gewaschen und dann in Eisessig geleitet, wovon es absorbirt wird. Diese Methode ist besser als die directe Condensation in mit Eis gekühlten Gefässen. Die gesättigte Essigsäure wurde darauf langsam erhitzt, bis die Temperatur auf 100—105° gestiegen war, das Destillat mit Wasser gemischt und das abgeschiedene Oel getrocknet und für sich destillirt. Es fing bei 30° an zu sieden, die Temperatur stieg rasch auf 40° und zwischen 40 und 50° ging ungefähr die Hälfte des Productes über. Durch 2 malige Rectification wurde aus diesem Hauptproducte eine bei 40—42° siedende Flüssigkeit erhalten, welche die Zusammensetzung CH_2Cl_2 hatte. Die höher siedenden Producte bestanden aus Chloroform mit etwas Chlorkohlenstoff. Das so erhaltene gechlorte Chlormethyl scheint mit dem auf andere Weise dargestellten Methylenchlorid vollständig identisch zu sein. (Chem. Soc. J. 7, 260. July 1869.)

Untersuchungen über die Oxydationsproducte der normalen Alkohole. Von Is. Pierre u. Ed. Puchot. — Es ist bekannt, dass sich bei der Oxydation der Alkohole neben Aldehyd und Säure in der Regel auch eine gewisse Menge von zusammengesetzten Aethern bilden. Die Verf. zeigen nun, dass man unter gewissen Verhältnissen diese Aether als Hauptproducte der Oxydation erhalten kann.

1. *Darstellung von Valeriansäure-Amyläther durch Oxydation des Amylalkohols.* Man mischt 540 Grm. Amylalkohol mit 825—850 Grm. Schwefelsäure, die vorher mit dem gleichen Volumen (ungefähr 400 Grm.) Wasser verdünnt und abgekühlt ist, und giesst das Ganze in einen grossen Becher mit weiter Oeffnung von ungefähr 4—5 Liter Inhalt. Nachdem man darauf noch 2250 Grm. Wasser zugefügt hat, setzt man nach und nach in kleinen Portionen unter Abkühlung mit Wasser und unter beständigem Umrühren 675 Grm. feingepulvertes saures chromsaures Kali hinzu. Ist die Reaction beendigt und die Flüssigkeit kalt, so trennt man mittelst eines Scheidetrichters die aufschwimmende Flüssigkeit, die ungefähr 84—85 Proc. vom Gewicht des angewandten Alkohols beträgt und der Hauptmasse nach (ungefähr 4/5) aus Valeriansäure-Amyläther besteht. Man reinigt diesen von etwas beigemengtem Valeraldehyd und unangegriffenem Amylalkohol durch wiederholte Rectification. Der Aether siedet constant bei 190°, sein spec. Gew. ist bei 0° = 0,874, bei 50,67° = 0,832, bei 100° = 0,787, bei 149,5° = 0,740.

2. *Darstellung des Buttersäure-Butyläthers.* Das Verfahren war dasselbe wie bei dem vorigen Versuche. Es wurden auf 340 Grm. Butylalkohol, 540 Grm. Schwefelsäure, verdünnt mit 1500—1600 Grm. Wasser und 400 Grm. saures chromsaures Kali angewandt und der Becher mit einer Kältemischung abgekühlt. Das Eintragen des sauren chromsauren Kalis erfordert 2—2½ Stunden. Die nach Beendigung der Reaction erhaltene Flüssigkeit,

welche fast ganz aus Buttersäure-Butyläther bestand, betrug 87—88 Proc. vom Gewicht des angewandten Alkohols. Der reine Aether siedet constant bei 149,5° (unter 758 Mm. Druck). Sein spec. Gewicht ist bei 0° = 0,872, bei 51,8° = 0,8245, bei 99,6° = 0,776, bei 128,3° = 0,7445. Der aus diesem Aether mit Kali wieder abgeschiedene Butylalkohol siedete constant bei 108,5° [1])

3. *Darstellung von Propionsäure-Propyläther.* Auf 245 Grm. Propylalkohol wurden 540 Grm. Schwefelsäure, verdünnt mit 1500 Grm. Wasser, und 370 Grm. saures chromsaures Kali angewandt. Die Becher wurden wie beim vorigen Versuch mit einer Kältemischung abgekühlt. Die Operation erfordert etwa 3 Stunden. An rohem Aether wurde nie mehr als 75—76 Proc. vom Gewicht des angewandten Alkohols erhalten. In der Salzlösung blieb eine ansehnliche Menge von Propionsäure. Der Aether siedet constant bei 124,3° unter Normaldruck. Sein spec. Gewicht ist bei 0° = 0,903, bei 51,27° = 0,857, bei 100,6° = 0,795, bei 108,34° = 0,785.

(Compt. rend. 69, 266.)

Verbrennungswärme der Cyansäure und ihrer Isomeren. Von L. Troost u. P. Hautefeuille. — Da die lebhafte Verbrennung dieser Körper immer von der Bildung einer kleinen Menge salpetriger Dämpfe begleitet ist, haben die Verf. die Verbrennung auf feuchtem Wege mit einer mehr oder weniger concentrirten Lösung von unterchloriger Säure ausgeführt. Die Cyanursäure allein wird dadurch vollständig zu Wasser, Kohlensäure und Stickgas verbraunt, die Cyansäure verwandelt sich bei gleicher Behandlung vollständig in Kohlensäure und Chlorstickstoff und das Cyamelid wird selbst bei Anwendung von höchst concentrirter unterchloriger Säure nur unvollständig verbrannt. Für die Cyanursäure wurde auf diese Weise die Verbrennungswärme, nach Correction eines durch freiwillige Zersetzung einer kleinen Menge unterchloriger Säure bewirkten Fehlers, = 1940 Cal. für 1 Grm. Säure, also = 250260 Calor. für 1 Aeq. der Säure gefunden. Die Verbrennungswärme der Cyansäure erhält man, wenn man zu dieser Zahl von 1940 Cal. die Wärme hinzuaddirt, welche 1 Grm. Cyansäure beider Umwandlung in Cyanursäure abgiebt. Diese Wärme ist nach der früheren Mittheilung der Verf. (d. Zeitschr. N. F. 5, 149, 188, 497) = 334 Calor. und demnach die Verbrennungswärme der Cyansäure = 2274 Calor. für 1 Grm. oder = 97780 Cal. für 1 Aeq. Diese Zahl haben die Verf. auf zwei von einander verschiedene Weisen bestätigt gefunden, nämlich durch Zersetzung der Cyansäure mit unterchloriger Säure in Kohlensäure, Wasser und Chlorstickstoff (gefunden 2320 Cal. für 1 Grm.) und durch Zersetzung derselben mit Schwefelsäure in Kohlensäure und Ammoniak (gef. 2260 Cal. für 1 Grm.). Als Mittel aus beiden Bestimmungen erhält man die Zahl 2290 Cal. für 1 Grm. Cyansäure. Daraus leitet sich mit Hülfe der früher bestimmten Umwandlungswärmen die Verbrennungswärme des Cyamelid zu 1880 Cal. und die der Cyanursäure zu 1956 Cal. ab. Die letztere Zahl weicht von der direct gefundenen (1940 Cal.), wie man sieht, nur sehr wenig ab.

(Compt. rend. 69, 202.)

Ueber neue Schwefelsalze. Von R. Schneider. — Man nimmt allgemein an, dass im Kupferkies und im Buntkupfererz das Eisensesquisulfuret die Rolle einer Säure spiele. Diese Ansicht wird unterstützt durch die Existenz von anderen Sulfosalzen, in denen das Eisensesquisulfuret mit anderen Schwefelmetallen verbunden ist. Solche Salze hat der Verf. dargestellt. — *Schwefelkalium-Schwefeleisen* erhält man in Form von purpur-

---

1) Die Verf. geben über den Ursprung des von ihnen benutzten Butylalkohols nichts an. Sehr wahrscheinlich ist es aber nicht der normale, sondern der Gährungsbutylalkohol und der beschriebene Aether nicht Buttersäure-Butyläther, sondern Isobuttersäure-Isobutyläther. F.

braunen, biegsamen, glänzenden Nadeln, wenn man 1 Th. Eisenpulver, 6 Th. trockenes Kaliumcarbonat und 6 Th. Schwefel zusammenschmilzt und die erkaltete Masse mit Wasser auszieht. Die Analyse führte zu der Formel $K_2Fe_2S_4$. Diese Verbindung verträgt bei Luftabschluss Glühhitze, bei Luftzutritt wird sie oxydirt zu Fe_2O_3 und K_2SO_4. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie luftbeständig. — Verdünnte Säuren zersetzen das Salz unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel. Im Wasserstoffstrom geglüht wird das Salz zu $K_2Fe_2S_3$, dieser Rückstand löst sich in Salzsäure ohne Abscheidung von Schwefel. Wendet man bei dem oben erwähnten Schmelzen Soda statt Pottasche an, so bekommt man eine ähnliche Natriumverbindung, welche aber Sauerstoff enthält und mit deren Studium der Verf. noch beschäftigt ist. — *Schwefelkalium-Schwefelwismuth.* Es wurden 1 Th. Wismuthpulver, 6 Th. trocknes Kaliumcarbonat und 6 Th. Schwefel bis zum ruhigen Fliessen zusammengeschmolzen und die Schmelze mit Wasser ausgezogen. In diesem lösten sich die Nadeln der Verbindung nicht auf. Sie besitzen eine hellstahlgraue Farbe und glänzen sehr lebhaft. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $K_2Bi_2S_4$ ausgedrückt. Dieses Salz hat ganz die Eigenschaften der oben beschriebenen Eisenverbindung, sie löst sich auch in Salzsäure ohne Abscheidung von Schwefel. — Wendet man andere Metalle bei dem Schmelzen an, so krystallisiren häufig aus der Schmelze die Schwefelmetalle aus. So z. B. Schwefelcadmium, Schwefelblei. Zuweilen aber krystallisiren die Schwefelmetalle mit Schwefelalkalien verbunden, so z. B. Schwefelkupfer oder ein Gemisch von Schwefelkupfer und Schwefeleisen. Näheres über diese Verbindungen behält sich Verf. vor.

(Pogg. Ann. 136, 460.)

Ueber Schwefelsalze. Von K. Preis. — Die oben beschriebene Verbindung von Schwefelkalium und Schwefeleisen hat der Verf. ganz in derselben Weise wie Schneider dargestellt (1 Th. Eisen : 5 Th. K_2CO_3 : 5 Th. S). Zu den von Schneider gemachten Beobachtungen fügt er noch die Angabe des spec. Gewichts der Nadeln. Dieses beträgt 2,563.

(J. pract. Chem. 107, 10.)

Neue Synthese der Naphtalincarboxylsäure. Von A. Eghis. — Erhitzt man am aufwärts gerichteten Kühler ein Gemenge von Monobromnaphtalin und Chlorkohlensäure-Äther bei Gegenwart von Natriumamalgam (einprocentig) mehrere Stunden auf 105—110°, so entwickelt sich viel Kohlensäure, Kohlenoxyd und selbst ein mit grüner Flamme brennendes Gas und die anfangs flüssige Masse wird fest und porös. Diese wurde mit Aether erschöpft. Es blieb ein Rückstand, der sich nicht in Wasser, wohl aber in Benzol und in siedendem Schwefelkohlenstoff löste. Die siedende Lösung in Schwefelkohlenstoff schied kleine, weisse, bei 243° schmelzende Tafeln ab, welche aus dem von Otto und Moeries beschriebenen Quecksilbernaphtyl bestanden. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers eine braune Flüssigkeit, welche nach dem Verseifen mit alkoholischem Kali auf Zusatz von Salzsäure einen voluminösen Niederschlag gab. Dieser enthielt noch ziemlich viel unangegriffenes Monobromnaphtalin, von dem er durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser getrennt wurde. So wurden kleine weisse, geruchlose, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln erhalten, welche bei 160° schmolzen, die Zusammensetzung $C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_7$, CO_2H hatten und identisch mit der von Hofmann und Merz dargestellten Monaphtoxylsäure oder Naphtalincarboxylsäure waren. Die Säure oder vielmehr ihr Aether entsteht nach der Gleichung

$$C_{10}H_7Br + CO\begin{cases}O.C_2H_5\\Cl\end{cases} + 2\,Na = NaCl + NaBr + C_{10}H_7.CO_2(C_2H_5).$$

(Compt. rend. 69, 360.)

Ueber Colophonin und Colophoninhydrat. Von Charles R. C. Tichborne. — Colophonium wurde der trocknen Destillation unterworfen. Neben Gasen (Aethylen, Butylen, Sumpfgas) entstand eine dicke, ungefähr 74 Proc. vom Gewicht des Harzes betragende Flüssigkeit, welche bei der Rectification etwa 5—6 Proc. eines schwach gelben, leicht beweglichen Oeles lieferte, das unter dem Namen Harzessenz bekannt ist. In diesem Oele wird gewöhnlich die Existenz einer sauerstoffhaltigen Verbindung *Colophonon* angenommen, dessen characteristische Reaction darin bestehen soll, dass es nach dem Behandeln mit Schwefelsäure oder Salzsäure auf Zusatz von Wasser ein grünes Oel abscheiden soll. Nach des Verf.'s Versuchen zeigt aber frisch bereitete Harzessenz und alte nach vorherigem Waschen mit Wasser diese Reaction nicht. Dampft man im letzteren Falle aber das Waschwasser ein, so bleibt eine braune krystallinische Substanz zurück, welche diese farbige Reaction in ausgezeichneter Weise giebt. Diese entstand in grösserer Menge und in grossen, gut ausgebildeten Krystallen, als der Verf. eine grössere Menge (10 Liter) der Harzessenz 12 Monate in einem unvollständig verschlossenen Gefäss sich selbst überliess. Das *Colophoninhydrat*, wie der Verf. diesen Körper nennt, ist weiss, geruchlos, von süssem Geschmack, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Chlorkohlenstoff, weniger löslich in kaltem Benzol und in der Harzessenz. Aus Wasser krystallisirt es leicht in schönen Prismen. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt unter theilweisem Verlust seines Wasser Ueber Schwefelsäure verliert es gleichfalls Wasser und verwittert, verflüchtigt sich dabei aber selbst in merklichem Masse. Wasserfrei wurde der Körper durch längeres Schmelzen in einer Proberöhre erhalten, wobei die Feuchtigkeit von den Gefässwänden beständig mit Fliesspapier fortgenommen und die sublimirten Krystalle wiederholt in die geschmolzene Masse zurückgebracht wurden. Die Analyse ergab für die wasserfreie Verbindung die Formel $C_{10}H_{22}O_3$, für das Hydrat die Formel $C_{10}H_{22}O_3 + H_2O$. Beide Körper unterscheiden sich demnach von dem Terpin und Terpinhydrat durch den Mehrgehalt von 1 Mol. H_2O. — Brom wirkt sehr energisch unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und Abscheidung von Kohle auf das Hydrat ein. Giebt man Brom zu der wässerigen Lösung, so ist die Reaction weniger heftig und es entsteht ein Oel, welches ein Tetrabromsubstitutionsproduct zu sein scheint. Die Lösung des Hydrates ist optisch unwirksam. Sehr merkwürdig sind die farbigen, meistens grünen Reactionen, welche das Hydrat beim Behandeln mit Säuren (Schwefel-, Phosphor-, Arsen-, Citronen- und Weinsäure) giebt. Die Färbung tritt auf, wenn man die Krystalle mit überschüssiger Säure behandelt und dann Weingeist zusetzt. Meistens muss mit der Säure erwärmt werden. Bei Anwendung von Schwefelsäure ist das indess nicht nöthig. Unter gewissen Umständen kann auch Salzsäure diese grüne Reaction bewirken, aber wenn man das Hydrat mit starker Salzsäure behandelt und nach einer halben Stunde die Masse in Weingeist schüttelt, so tritt eine schön rosenrothe Farbe auf. Lässt man die Einwirkung der Salzsäure länger dauern, so erhält man verschiedene Schattirungen von Violett und schliesslich reines Indigoblau. Das Terpinhydrat giebt keine von diesen Reactionen. (Chem. News 20, 38.)

Einwirkung von Schwefelsäure-Anhydrid auf den Chlorkohlenstoff CCl_4. Von P. Schützenberger. — Löst man Schwefelsäure-Anhydrid in einem Ueberschuss des Chlorkohlenstoffs, so bemerkt man sofort den Geruch nach Phosgengas und erwärmt man auf dem Wasserbade, so findet eine ganz regelmässige Entwicklung von Chlorkohlenoxydgas statt, welches man ebenso leicht, wie jedes andere Gas auffangen kann. Wenn die Gasentwicklung aufhört, bleibt eine rauchende Flüssigkeit zurück, bei deren Destillation zuerst bei 75° der überschüssige Chlorkohlenstoff und dann bei 130° eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit überging, welche sich mit Wasser augenblicklich in Salzsäure und Schwefelsäure zersetzte. Die Analyse ergab dafür die Formel $S_2O_5Cl_2$. Sie ist demnach das-

selbe Oxychlorid, welches H. Rose durch Einwirkung von Schwefelsäure-Anhydrid auf den Chlorschwefel SCl erhielt. Die obige Reaction verläuft demnach nach der Gleichung $2SO_3 + CCl_4 = S_2O_5Cl_2 + CCl_2O$. Erhitzt man das Gemenge von Schwefelsäure-Anhydrid und Chlorkohlenstoff mit einem Ueberschuss von Benzol auf 100° und behandelt das Product mit Wasser, so erhält man: Salzsäure, Sulfobenzid, Benzolsulfosäure und eine merkliche Quantität von Benzoësäure.

Die Bildung von Benzoësäure ist um so beachtenswerther, da Berthelot bei Wiederholung der Versuche von Harnitz-Harnitzky aus Benzol und Chlorkohlenoxyd keine Benzoësäure erhalten konnte (s. diese Zeitschr. N. F. 5, 480). (Compt. rend. 69, 352.)

Ueber die Synthese der Glycoside. Von P. Schützenberger. — Erhitzt man ein Gemenge von Natrium-Saligenin und Triacetyl-Traubenzucker mit Benzol auf den Siedepunct des letzteren, so bilden sich: Monoacetyl-Salicetin $C_{13}H_{17}(C_2H_3O)O_7$, Natrium-Glucat oder ein ähnliches Salz, essigsaures Natron und endlich eine kleine Menge eines in Wasser, Alkohol und Benzol löslichen, durch essigsaures Blei fällbaren Productes, welches beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sich in Zucker und Saliretin spaltet. Aehnliche Resultate erhält man, wenn man anstatt des Triacetyl-Traubenzuckers Diacetyl-Traubenzucker oder Diacetyl-Rohrzucker anwendet. — Bessere Resultate werden erzielt, wenn man bei Gegenwart von Wasser ein Gemenge von Acetyl-Traubenzucker mit der Bleiverbindung des Saligenins erhitzt. Die Ausbeute an Glycosid ist dann erheblich grösser. Der Verf. hat dieses nicht in Krystallen erhalten können und weiss deshalb nicht, ob er eine einzige und bestimmte Verbindung unter den Händen gehabt hat. — Eine wässerige Lösung von Acetyl-Rohrzucker wurde mit der Bleiverbindung des Rhamnetins auf 120° erhitzt. Es bildete sich essigsaures Blei und ein in Wasser und Alkohol lösliches Glycosid, welches die mit Thonerde gebeizten Zeuge gelb färbte. Das Glycosid wird durch das gleichzeitig gebildete essigsaure Blei gefällt und man erhält es in reinem Zustande, wenn man den bei der Reaction gebildeten gelben Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren spaltet es sich in Traubenzucker und unlösliches Rhamnetin. — Die Acetyl-Zucker, Acetyl-Amygdalin, Acetyl-Salicin, Acetyl-Gerbsäure geben beim Erhitzen mit einer wässerigen Lösung von benzoësaurem Natron die entsprechenden Benzoylderivate und essigsaures Natron. Der Verf. will diese Verbindungen später beschreiben. (Compt. rend. 69, 350.)

Zur Kenntniss des Naphtalinroths. Von A. W. Hofmann. — Die Darstellung scheint im Wesentlichen darin zu bestehen, dass man das Naphtylamin in einen schon früher von Scheurer-Kestner (Compt. rend. 52, 1182) allerdings nicht im reinen Zustande erhaltenen Farbstoff verwandelt und alsdann auf diesen Farbstoff Naphtylamin einwirken lässt. Dieser Farbstoff nimmt, mit Säuren behandelt, eine blaue Farbe an; in Gegenwart von Alkalien färbt er sich orangegelb.

Löst man das schwarzbraune Pulver des Farbstoffs in siedendem Alkohol, so erhält man eine tiefrothe Lösung, aus der sich beim Erkalten nur wenig absetzt. Beim Abdampfen aber erscheinen hübsche nadelförmige Krystalle von grüner Farbe und metallischem Glanze. Diese Krystalle sind das Chlorid einer Base; beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure. Nach zwei bis dreimaligem Umkrystallisiren des Körpers aus Alkohol zeigte sich der Chlorgehalt constant; derselbe konnte deshalb als eine chemisch reine Substanz betrachtet werden. Die Krystalle lösen sich wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser; allein diese Lösungen krystallisiren nicht; sie sind unlöslich in Aether; die alkoholische Lösung wird durch Aether als ein braunes kaum krystallinisches Pulver gefällt. Die alkoholische Lösung des Chlorids zeigt ein sehr

characteristisches Verhalten, durch welches das Naphtalinroth alsbald von allen Anilinfarben zu unterscheiden ist. Giesst man einige Tropfen einer concentrirten Lösung des Farbstoffs in einen mit Alkohol gefüllten Cylinder, so glaubt man, wenn die Flüssigkeit im reflectirten Lichte betrachtet wird, die Bildung eines Niederschlags zu beobachten, welcher sich in feuerrothen Wolken durch die Flüssigkeit verbreitet. Betrachtet man aber die Erscheinung im durchfallenden Lichte, so ergiebt es sich, dass man es mit einer vollkommen durchsichtigen, licht-rosenroth gefärbten Flüssigkeit zu thun hat, und dass der vermeintliche Niederschlag auf einer Fluorescenz beruht, welche verdünnte Naphtalinrothlösungen in ganz bemerkenswerther Weise zeigen. Die auf dem angedeuteten Wege dargestellte Chlorverbindung besitzt einen hohen Grad von Beständigkeit; man kann sie mit Ammoniak und selbst mit Natronhydrat zum Sieden erhitzen, ohne dass ihr das Chlor entzogen würde; es bedarf einer längeren Behandlung mit Silberoxyd um die Base in Freiheit zu setzen.

Die Base hat die Formel $C_{30}H_{21}N_3$. Ihre Bildung ist also derjenigen des Rosanilins in gewissem Sinne ähnlich. Indem sich von 3 Mol. Naphtylamin 3 Wasserstoffmolecüle abspalten, entsteht der rothe Farbstoff: $3 C_{10}H_9N - 3 HH = C_{30}H_{21}N_3$. Das Naphtalinroth giebt mit Jodmethyl und Jodäthyl prachtvoll krystallisirte Farbstoffe. (Deut. ch. G. Berlin 1869, 375.)

Ueber das Xylidinroth. Von A. W. Hofmann. — Xylidin, welches stetig bei 112° siedete, lieferte, für sich mit Oxydationsmitteln behandelt, keinen rothen Farbstoff, ebenso wenig, wenn dasselbe in Gegenwart von Toluidin der Einwirkung der gewöhnlichen, bei der Darstellung des Rosanilins verwendeten Agentien unterworfen wird. Eine Mischung von reinem Xylidin und reinem Anilin (welches für sich keinen rothen Farbstoff erzeugt) mit einem der bei der Darstellung des Rosanilins angewendeten Agentien zum Sieden erhitzt nimmt augenblicklich eine prachtvolle gesättigt karmoisinrothe Färbung an, welche einem dem Rosanilin homologen Farbstoff angehört. Das neue aus Anilin und Xylidin gebildete Farbammoniak, welches Wolle und Seide kaum weniger lebhaft roth färbt, als Rosanilin selbst, hat wahrscheinlich die Zusammensetzung: $C_6H_7N + 2 C_8H_{11}N + H_2O - 3 HH = C_{22}H_{23}N_3, H_2O$. Bei der Behandlung einer Mischung von Anilin mit dem dem Toluidin isomeren Benzylamin lässt sich kein Farbstoff erhalten. (Deut. chem. G. Berlin, 1869, 377.)

Zur Kenntniss des Chrysanilins. Von A. W. Hofmann. — Wird eine Auflösung von reinem Chrysanilin (1 Mol.) in Methylalkohol mit Jodmethyl (4 Mol.) 5 bis 6 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, so zeigt sich in den Digestionsröhren eine reichliche Krystallisation von glänzenden Nadeln. Ihre Reinigung bietet keine Schwierigkeit. Der Methylalkohol mit etwa noch unverändertem Jodmethyl wird abgegossen, und der krystallinische Rückstand ein oder zweimal mit siedendem Alkohol behandelt, in dem er nahezu unlöslich ist. Löst man die so gereinigten Krystalle in siedendem Wasser, so schiessen beim Erkalten prachtvolle Nadeln von einer zwischen Orangegelb und Carmoisinroth liegenden Farbe an, welche vollkommen rein sind. Bei 100° getrocknet enthalten diese Krystalle $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3, 2 HJ$, stellen also das *Dijodhydrat des Trimethylchrysanilins* dar. Die Lösung dieses Salzes färbt Seide und Wolle tief orangegelb mit einem Stich ins Scharlachrothe.

Wird die heissgesättigte wässerige Lösung des Dijodhydrates mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, so nimmt sie eine lichtgelbe Färbung an und beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich verfilzte gelbe Nadeln aus. Diese Nadeln sind das *Monojodhydrat des Trimethylchrysanilins*: $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3, HJ$.

Die bei der Jodbestimmung der beiden Salze erhaltenen Mutterlaugen wurden, eine jede für sich, zur Entfernung des Silbernitrats mit Chlorwas-

serstoffsäure versetzt und mit Platinchlorid niedergeschlagen. In beiden Fällen entstand dasselbe in schönen verfilzten Nadeln krystallisirende *Platinsalz* $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3, 2\,HCl, PtCl_4$.

Erwärmt man die Lösung eines dieser Salze mit Silberoxyd, so wird die Base in Freiheit gesetzt. Sie stellt ein braungelbes Pulver dar, welches wie das normale Chrysanilin in Wasser unlöslich ist, sich dagegen in Alkohol auflöst; in Krystallen hat Verf. die Base ebenso wenig wie das Chrysanilin selbst erhalten können. Das so gewonnene Trimethylchrysanilin bildet mit den Säuren wohlkrystallisirte Salze, die aber meist sehr löslich sind, so das chlorwasserstoffsaure und bromwasserstoffsaure. Das Nitrat dagegen ebenso wie das Picrat sind schwer löslich, wie die entsprechenden Chrysanilinverbindungen.

Gegen Jodäthyl verhält sich das Chrysanilin wie gegen Jodmethyl. Die Krystalle, welche sich nach einer mehrstündigen Digestion einer alkoholischen Lösung von Chrysanilin (1 Mol.) und Jodäthyl (4 Mol.) abgesetzt hatten, wurden auf einem Filter gesammelt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Diese Krystalle sind das *Dijodhydrat des Triäthylchrysanilins*, welche dem methylirten Jodhydrat in jeder Beziehung gleichen. Bei 100° getrocknet enthalten sie $C_{20}H_{14}(C_2H_5)_3N_3, 2\,HJ$.

Unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet, hält das Salz Wasser zurück, und zwar 3 Mol. Wasser auf 2 Mol. Salz. Das Chlorhydrat giebt mit Platinchlorid einen in Nadeln krystallisirenden Niederschlag, welcher in Wasser nur wenig löslich ist $C_{20}H_{14}(C_2H_5)_3N_3, 2\,HCl, PtCl_4$.

Verf. hat auch das jodwasserstoffsaure Salz der triamylirten Verbindung krystallisirt erhalten.

Auch die phenylirten Abkömmlinge des Chrysanilins bestehen. Mit einem Ueberschuss von Anilin und Essigsäure, bis zum Siedepunct des ersteren erhitzt, entwickelt das Chrysanilin Ammoniak. Es entsteht eine tief braune Lösung, aus welcher man nach Zusatz von Alkali das Anilin mittelst Wasserdampf entfernt. Aus dem braunen Rückstande lässt sich ein tiefbraunes Chlorhydrat darstellen, welches in vierseitigen Tafeln krystallisirt. (Deut. chem. G. Berlin, 1869, 377.)

Die Picrate des Chrysanilins. Von A. W. Hofmann. — Es giebt deren zwei, von denen das Dipicrat das schwerer lösliche und am schönsten krystallisirende ist. Man erhält es, wenn man ein Chrysanilinsalz mit einer Lösung von Picrinsäure in Wasser fällt, den Niederschlag auswäscht und in Alkohol löst. Vermischt man die kaltgesättigte Lösung des Salzes mit einer kaltgesättigten Lösung von Picrinsäure in Alkohol, so schiessen nach längerem Stehen prächtige rubinrothe Nadeln des Dipicrats an. Bei 100° hält das Salz 1 Mol. Wasser zurück. Bei 110° getrocknet wird es wasserfrei. Seine Zusammensetzung ist $C_{20}H_{17}N_3, [C_6H_3(NO_2)_3O]_2$.

(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 379.)

Zusammensetzung der Augite und Amphibole. Von G. Tschermak (siehe „Die Porphyrgesteine Oesterreichs" vom Verf.). — Die in freien Krystallen auftretenden Mineralien der Gattung Augit sind eine Mischung der Verbindung $MgCaSi_2O_6$ und der damit isomorphen $FeCaSi_2O_6$. Die in den Felsarten eingeschlossen vorkommenden Augite sind thonerdehaltig und haben ausser den vorigen Verbindungen noch ein Silicat von der Formel $MgAl_2SiO_6$ isomorph beigemischt. Die letztere Verbindung ist bis jetzt noch nicht selbstständig gefunden worden. Die Analysen der thonerdehaltigen Augite führen (wofern für Fe_2O_3 das isomorphe Oxyd Al_2O_3 und für FeO das isomorphe MgO berechnet werden) auf den Ausdruck $(n+o)MgO : nCaO : oAl_2O_3 : (2n+o)SiO_2$, worin n und o variable Zahlen. Aus diesem ergiebt sich das zuvor Gesagte. Die Zusammensetzung der Amphibole ist eine mehr complicirte, weil auch ein Natronsilicat darin auftritt.

(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 384.)

Ueber die Benzilsäure. Von A. Jena. — Beim Erhitzen des Benzils mit weingeistigem Kali tritt oft Benzoësäure oder ein Gemenge von Benzoësäure und Benzilsäure auf. Neben der Benzoësäure bildet sich dann auch ein gut krystallisirter, bei 200° schmelzender Körper. — Benzilsäure entsteht ebenfalls beim Erhitzen des Benzils mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren. Der Schmelzpunct der reinen Benzilsäure liegt bei 150°.

Wird die Benzilsäure anhaltend auf 180° erhitzt, so entsteht neben einem rothen Harze eine Verbindung $C_{28}H_{22}O_5$ nach der Gleichung $2C_{14}H_{12}O_3 - H_2O = C_{28}H_{22}O_5$. Sie besteht aus kleinen bei 196° schmelzenden Nadeln und verwandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 180° wieder in Benzilsäure. Mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure erwärmt wird die Benzilsäure in Wasser, Kohlensäure und Benzophenon zerlegt: $C_{14}H_{12}O_4 + O = H_2O + CO_2 + C_{13}H_{10}O$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 180° bildet sich aus der Benzilsäure eine in schönen Nadeln krystallisirende, bei 146° schmelzende Säure von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_2$.
(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 384.)

Bildung der Adipinsäure aus Schleimsäure. Von L. Marquardt. — Bringt man mit wenig Wasser übergossene Muconsäure (Ann. Ch. Pharm. 132, 95) mit Natriumamalgam zusammen, lässt einige Stunden unter häufigem Umschütteln in der Wärme stehen, giesst nach beendigter Reaction die Flüssigkeit vom Quecksilber ab, und säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus, so hinterlässt dieser beim Abdestilliren die Adipinsäure.
(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 385.)

Ueber das Bromtoluol und die davon sich ableitenden Toluidine. Von A. Rosenstiehl und Nikiforoff. — Die Verf. haben, um die beiden isomeren Bromtoluole zu trennen, ganz ähnlich wie bereits Hübner und Wallach (d. Zeitschr. N. F. 5, 499), die auf — 20° abgekühlte Masse zwischen stark abgekühlten Metallplatten ausgepresst. Die so erhaltene feste Masse wurde noch so lange zwischen Fliesspapier abgepresst, bis der Schmelzpunct constant war. Dieses *α Bromtoluol* krystallisirt in blendend weissen, perlmutterglänzenden Blättern von sehr schwachem Geruch; es schmilzt bei 25—26° und siedet zwischen 181 und 183°. Der abgepresste flüssige Theil (*β Bromtoluol*) liefert bei — 20° nur noch wenige Krystalle, von denen er schwer zu trennen ist, er besitzt einen angenehmen Fruchtgeruch und siedet ebenfalls bei 181—183°. Das *α* Bromtoluol wurde in der Art, wie dies von Hübner und Wallach und von Körner ausgeführt worden ist, in Toluidin übergeführt und dieses mit dem Pseudotoluidin verglichen und damit identisch gefunden. Beide Basen sind noch bei — 20° flüssig, sieden bei 198° und geben dieselben Farbenreactionen. Die salzsauren und oxalsauren Salze beider Basen enthalten 1 Mol. Krystallwasser. Namentlich characteristisch ist aber das Verhalten des salzsauren Salzes. Dieses bildet sehr leicht übersättigte Lösungen. Diese kann man schütteln, ja selbst filtriren und die verschiedenartigsten Körper, selbst Krystalle von salzsaurem Toluidin hineinwerfen, ohne dass sich Krystalle abscheiden. Dieselbe Eigenschaft hat der Verf. schon früher bei dem salzsauren Pseudotoluidin beobachtet und sie oft mit Vortheil benutzt, um diese Base vom Toluidin zu trennen. Berührt man eine solche Lösung aber mit einem Krystall desselben Salzes, so scheiden sich sofort Krystalle ab. Der Verf. hat nun eine übersättigte Lösung von salzsaurem Pseudotoluidin mit einem Krystall des salzsauren Salzes aus *α* Bromtoluol berührt und umgekehrt; in beiden Fällen erstarrte die Lösung sofort. — Das gewöhnliche flüssige Bromtoluol, welches von Hübner und Wallach anfangs angewandt worden ist [1], liefert, wie die Verf. meinen, bei gleicher Behandlung ein Gemenge

---

1) Nur bei ihren ersten Versuchen. Vergl. übrigens diese Zeitschr. N. F 5, 530. **F.**

von Pseudotoluidin mit gewöhnlichem Toluidin. Die Verf. haben die beiden Basen mit Hülfe der ungleichen Löslichkeit ihrer sauren oxalsauren Salze in Aether von einander getrennt. Das Toluidin ist unzweifelhaft aus dem flüssigen βBromtoluol entstanden. (Compt. rend. 69, 469.)

Ueber die Constitution des Pseudotoluidins. Von W. Körner. — Um die Identität der aus dem krystallisirten Bromtoluol dargestellten Base mit dem Pseudotoluidin von Rosenstiehl nachzuweisen, hat der Verf. die folgenden Versuche angestellt. Behandelt man eine wässerige Lösung von salpetersaurem Pseudotoluidin mit überschüssigem darin suspendirtem Salz mit salpetriger Säure mit der Vorsicht, dass das Gemenge gut abgekühlt wird, so löst sich das Salz nach und nach und verwandelt sich in das salpetersaure Salz eines neuen Diazotoluols. Fügt man darauf überschüssige, verdünnte, kalte Schwefelsäure zu der Lösung und fällt mit absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether, so erhält man das schwefelsaure Salz dieses Diazotoluols in langen, abgeplatteten, völlig weissen Nadeln, welche beim Erhitzen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure im Wasserbade eine neue, den Orthoderivaten angehörende Modification des Jodtoluols liefern. Dieses Jodtoluol erhält man durch Waschen mit Wasser und Kalilauge und nachherige Destillation leicht rein. Es ist farblos, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und giebt mit Salpetersäure ohne Verlust von Jod eine gut krystallisirende Nitroverbindung. Von einem Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird es sehr langsam angegriffen und in Orthojodbenzoësäure verwandelt, die bei 172,5° schmilzt. Gleichzeitig entsteht eine kleine Menge von Dijod-Dicressyl. Die so erhaltene Jodbenzoësäure gab, mit Kalihydrat geschmolzen, Oxybenzoësäure. Letztere Säure entspricht, wie der Verf. früher nachgewiesen hat, dem Hydrochinon, der gewöhnlichen Nitro- und Amidobenzoësäure. Wendet man dasselbe Verfahren beim gewöhnlichen Toluidin an, so sieht man ein, dass dieses zur Reihe der Paraderivate gehört (s. diese Zeitschr. N. F. 4, 327). Das Pseudotoluidin von Rosenstiehl ist demnach Ortho-Amidomethylbenzol. Diese Resultate stehen im Widerspruch mit den von Rosenstiehl erhaltenen (diese Zeitschr. N. F. 5, 471) nach welchen das Toluidin der Amidobenzoësäure und das Pseudotoluidin der Amidodracylsäure und Anthranilsäure entsprechen soll. Diese Differenz rührt unzweifelhaft daher, dass die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf die Amidosäuren nicht so einfach ist, wie Rosenstiehl annimmt und das erhaltene Toluidin und Pseudotoluidin nicht die Hauptproducte der Reaction sind. Was die Angabe von Rosenstiehl anbetrifft, dass das krystallisirte Nitrotoluol sich schwerer oxydirt als das flüssige und gewöhnliche Nitrobenzoësäure liefert, so beruht diese auf einer unrichtigen Beobachtung[1]). Das krystallisirte Nitrotoluol wird im Gegentheil sehr viel rascher oxydirt als das flüssige und liefert keine Spur von gewöhnlicher Nitrobenzoësäure, sondern wird vollständig in Nitrodracylsäure verwandelt, die man so sehr rein erhält.[2])

Bei der Darstellung des neuen Toluidins mit Hülfe des krystallisirten Bromtoluols hat der Verf. noch folgende Beobachtungen gemacht. Das Product der Einwirkung von Brom auf das Toluol enthält ausser Benzylbromid und dem krystallisirenden Bromtoluol noch wenigstens ein, sehr wahrscheinlich aber zwei isomere Bromtoluole. Behandelt man das von Benzylbromid befreite Gemenge mit Salpetersäure, so erhält man ein flüssiges Gemenge von zwei Nitrobromtoluolen, welches seinerseits bei der Reduction ein Gemenge von zwei gebromten Basen liefert. Das krystallisirte Bromtoluol giebt unter denselben Umständen nur eine krystallisirbare Nitroverbindung, die durch Reduction in eine einzige krystallisirbare, bei 27° schmelzende gebromte Base verwandelt wird. (Compt. rend. 69, 475.)

1) Vergl. diese Zeitschr. N. F. 5, 639.
2) Vergl. auch Kekulé, diese Zeitschr. N. F. 3, 226.

Synthese des Crotonaldehyds. Von E. Paterno und D. Amato. — In der Abhandlung über die Einwirkung des Phosphorchlorids auf Dichloraldehyd (diese Zeitschr. N. F. 5, 393) hat Paterno die Vermuthung ausgesprochen, dass die Bildung des Aethylidenoxychlorürs in der Weise zu erklären sei, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd zuerst Aethylidenchlorür entstehe und dieses bei Gegenwart von überschüssigem Aldehyd sich mit einem Mol. dieses verbinde. Um dieses zu prüfen, haben die Verf. Aldehyd mit Aethylidenchlorür in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Es fand Reaction statt, aber nicht ganz in der erwarteten Weise. Das Studium der gebildeten Producte ist noch nicht vollständig, aber es scheint, dass diese neben unzersetztem Aldehyd und Aethylidenchlorür, Elaldehyd, Aethylidenoxychlorür und Crotonaldehyd enthalten. Letztere Verbindung ist das Hauptproduct. Seine Bildung lässt sich durch die Gleichung

$$CH_3{-}CHO + CH_3{-}CHCl_2 = CH_3{-}CH = CH{-}CHO + 2\,HCl$$

erklären. Die Bildung von Aethylidenoxychlorür kann eine Wirkung der entstandenen Salzsäure auf unverändertes Aldehyd sein, sie scheint in naher Beziehung zu der Menge des Aldehyds zu stehen, welche man im Verhältniss zum Aethylidenchlorür anwendet. Bis jetzt haben die Verf. das Crotonaldehyd auf diese Weise nicht in völlig reinem Zustande, sondern nur als ein Oel erhalten, welches nahezu das spec. Gewicht des Wassers, einen stark reizenden Geruch besass und über 90° siedete. Dieses Oel verwandelte sich an der Luft in eine krystallisirte, in Wasser lösliche Säure, die den Schmelzpunct und alle sonstigen Eigenschaften der Crotonsäure von Will und Körner besass.

Die Verf. waren damit beschäftigt das Crotonaldehyd näher zu untersuchen, als die Abhandlung von Kekulé (d. Zeitschr. N. F. 5, 572) erschien. Sie theilen deshalb ihre bisherigen Resultate mit und behalten sich vor die obige Reaction genauer zu studiren und sie bei andern Gliedern der Fettreihe und der aromatischen Reihe anzuwenden. Wenn dieselbe eine allgemeine ist, so kann man sie zur Synthese der natürlichen Säuren der Acrylreihe sowohl wie ihrer Isomeren benutzen. Man wird z. B. zwei verschiedene Producte erhalten, je nachdem man das Aethylidenchlorür auf Propylaldehyd, oder das Propylidenchlorür auf gewöhnliches Aldehyd einwirken lässt.

(Compt. rend. 69, 479.)

Ueber einige Isopropylverbindungen: Bernsteinsäure-, Benzoësäure-, Salpetrigsäure- und Salpetersäure-Aether. Von R. Silva. — 1. *Bernsteinsäure-Aether* $(C_3H_7)_2C_4H_4O_4$. Bei 100° getrocknetes bernsteinsaures Silber wurde in einem stark abgekühlten Ballon mit einer Lösung von Isopropyljodür in wasserfreiem Aether nach und nach übergossen, dann der Ballon mit einem Rückflusskühler verbunden und ungefähr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Hierauf wurde der gebildete Aether mit wasserfreiem Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt, die rückständige Flüssigkeit filtrirt, mit Chlorcalcium entwässert und aus dem Oelbade destillirt. Der Aether ist eine farblose, bei gewöhnlicher Temperatur etwas dickliche Flüssigkeit, von eigenthümlichem, ziemlich angenehmen Geruch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Brennt mit leuchtender Flamme unter Verbreitung von die Augen reizenden Dämpfen. Siedep. 228° unter 761 Mill. Druck. Spec. Gewicht bei 0° = 1,009, bei 18,5° = 0,997. Er ist optisch unwirksam. Der Brechungsindex für die gelbe Natriumlinie ist = 1,418.

2. *Benzoësäure-Aether* $C_3H_7C_7H_5O_2$. Wurde wie der vorige Aether dargestellt. Farblose, sehr angenehm riechende Flüssigkeit. Etwas dickflüssig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Schwer entzündbar, brennt mit leuchtender Flamme unter Verbreitung von reizenden Dämpfen. Siedep. 218° unter 762 Mm. Druck. Spec. Gewicht bei 0° = 1,054, bei 25° = 1,013. Brechungsindex für die Strahlen zwischen roth und orange = 1,496.

3. *Salpetrigsäure-Aether* $C_3H_7NO_2$. Wurde durch Zusammenbringen von Isopropyljodür mit salpetrigsaurem Silber unter starker Abkühlung bereitet

und von dem Jodsilber durch Destillation getrennt. Er zersetzt sich in Berührung mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali und lässt sich nicht mit Chlorcalcium trocknen, weil er in feuchtem Zustande dieses unter Salpetersäureentwicklung zersetzt. Um ihn rein zu erhalten, wäscht man ihn rasch mit Kalkmilch und trocknet ihn über geschmolzenem und gepulvertem salpetersaurem Kalk. Entzündliche Flüssigkeit, schwach gelb, riecht nach salpetriger Säure. Siedep. 45° unter 762 Mm. Druck. Spec. Gewicht bei 0° = 0,856, bei 25° = 0,844.

4. *Salpetersäure-Aether* C_3H_7, NO_3. Wurde ebenfalls durch Einwirkung von Isopropyljodür auf geschmolzenes und gepulvertes salpetersaures Silber dargestellt. Aus der gebildeten gelben Masse kann der Aether im Oelbade *bei niedriger Temperatur* abdestillirt werden. Man wäscht den unreinen Aether mit kohlensaurem Kali und trocknet ihn mit Chlorcalcium oder salpetersaurem Kalk. Farbloses, leicht bewegliches und leicht entzündliches Liquidum, brennt mit einer weissen, wenig leuchtenden Flamme, riecht ähnlich, wie die anderen Salpetersäure-Aether. Sein überhitzter Dampf explodirt mit Heftigkeit. Siedep. unter Normaldruck zwischen 101 und 102°. Spec. Gewicht bei 0° = 1,054, bei 19° = 1,036. Er ist optisch unwirksam. Sein Brechungsindex ist für die gelbe Natriumlinie = 1,391. Bei mehrtägigem Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak auf 100—110° lieferte er ein Gemenge von Iso- und Di-Isopropylamin. (Compt. rend. 69, 416.)

Notiz über das Propylamin. Von R. D. Silva. — Von Pierre dargestelltes, bei 101—102° siedendes Propyljodür wurde mit Hülfe von cyansaurem Silber in Cyansäure- und Cyanursäure-Propyläther verwandelt und das Gemenge dieser beiden Aether durch Kali zersetzt. Das so gebildete Propylamin wurde in salzsaures Salz verwandelt, dieses getrocknet und mit wasserfreiem Baryt zersetzt. So wurde ein stark nach Ammoniak riechendes, stark alkalisches, entzündliches Liquidum erhalten, welches Kupferlösungen blau färbte, die Thonerde aus ihren Salzlösungen fällte, den Niederschlag im Ueberschuss wieder löste und ebenso andere Metallsalze fällte. Siedep. 49—50° unter 761 Mm. Druck. Dampfdichte gefunden = 2,01, berechnet = 2,04. Spec. Gewicht bei 0° = 0,7283, bei 21° = 0,7134. Die Analyse ergab die Formel C_3H_7, NH_2. Das auf gewöhnliche Weise dargestellte Platindoppelsalz $(C_3H_9NHCl)_2PCl_4$ krystallisirte in schönen orangerothen klinorhombischen Prismen. — Diese Base ist unzweifelhaft identisch mit dem von Mendius aus Cyanäthyl dargestellten Propylamin. — Den Cyansäure-Propyläther hat der Verf. wegen der kleinen Menge von Jodür, die zu seiner Disposition stand, nicht in ganz reinem Zustande darstellen können, jedoch gab ein bei 90—92° aufgefangenes Product bei der Analyse Zahlen, welche annähernd für die Formel des Cyansäure-Aethers passen. (Compt. rend. 69, 473.)

Untersuchungen über den Zustand der Salze in ihren Lösungen. Von M. Berthelot und L. de Saint-Martin. — Wenn man die Gesetze kennt, nach welchen ein Körper sich zwischen zwei Lösungsmitteln theilt (s. diese Zeitschr. N. F. 5, 556), so kann man daraus einen Rückschluss machen auf die Existenz und die Menge dieses Körpers in einer gegebenen Lösung, z. B. in einer wässerigen Lösung. Mit Hülfe dieser Methode haben die Verf. Untersuchungen über den wirklichen Zustand der gelösten sauren Salze und die Theilung einer Base zwischen verschiedenen Säuren angestellt. Diese Untersuchungen haben folgende Resultate ergeben:

I. *Saure Salze in Lösung.* 1. Die von einbasischen Säuren gebildeten Salze existiren nicht in Lösungen. Aus einer Lösung von zweifach essigsaurem Natron nimmt Aether einen Theil der Essigsäure auf, mit Ausschluss des essigsauren oder zweifach essigsauren Salzes. Ausserdem ist der Theilungscoëfficient genau derselbe, wie bei einer Lösung von Essigsäure von demselben Titer.

2. Die von einer zweibasischen Säure gebildeten sauren Salze sind zum Theil unzersetzt znm Theil zersetzt in der Lösung enthalten. Die Versuche wurden mit saurem oxalsaurem Kali und Ammoniak, saurem weinsanrem Kali und hauptsächlich mit saurem bernsteinsaurem Ammoniak und Kali ausgeführt. Die zersetzte Menge nimmt langsam und fortdauernd mit der Verdünnnng zu. Sie variirt gleichfalls mit dem Verhältniss zwischen dem neutralen Salz und der überschüssigen Säure nnd zwar in der Weise, dass die Beständigkeit des sauren Salzes znnimmt, sowohl dnrch die Gegenwart von überschüssigem neutralen Salz wie auch durch die Gegenwart von überschüssiger freier Sänre.

II. *Theilung der Säuren zwischen derselben Base.* Zu der wässerigen Lösung des neutralen Salzes einer Säure, welche von Aether in ansehnlicher Menge ihrer wässerigen Lösnng entzogen wird, wurde eine andere Säure gesetzt, deren Theilungscoefficient sehr verschieden von dem der ersteren Sänre ist, dann mit Aether geschüttelt und der schliessliche Znstand der Lösungen bestimmt. Gleichzeitig wurde in derselben Weise mit zwei anderen Lösungen von demselben Säuretiter operirt, von denen aber jede nur einer der beiden Säuren enthielt. So wurden die folgenden Resultate erhalten:

1. Die gelösten essigsanren Alkalien werden ganz oder in bemerkbarer Weise zersetzt von Schwefelsäure, Salzsänre, Oxalsäure und selbst von Weinsäure.

2. Ammoniak trennt nicht das Natron oder Kali von ihren gelösten essigsanren oder oxalsanren Salzen.

3. Dagegen zersetzt die Oxalsänre einen Theil des gelösten Kochsalzes. (Compt. rend. 69, 464.)

Indirecte Bestimmung von Kali und Natron. Von Fr. Mohr. — Die Chloride der Alkalimetalle lassen sich durch Behandeln mit Salpetersäure sehr leicht in Nitrate überführen, ein einmaliges Eindampfen zur Trockne mit einer genügenden Menge Salpetersäure genügt, nm jede Spur von Chlor auszutreiben. Der Unterschied in den Gewichten der Chloride nnd Nitrate ist sehr bedeutend, Verf. hat deshalb versucht, die Wägung der Verbindungen als Chloride nnd Nitrate zu einer indirecten Bestimmung von Kali nnd Natron anzuwenden. Bezeichnet man mit x die vorhandene Menge KCl, mit y das NaCl, mit Ch die Summe der Chloride, mit N das Gewicht der Nitrate, so ist $x = 14,83\ Ch - 10,2\ N$ und $y = 10,2\ N - 13,83\ Ch$. Schon diese Zahlen weisen darauf hin, dass kleine Fehler bei den Operationen sehr bedeutende Fehler in den Daten der Analyse bedingen, die Constanten in den Gleichungen sind zn gross. Diesen Nachtheil der Methode erkannte der Verf. auch bei der practischen Ausführung und er macht darauf aufmerksam, dass die früher von ihm angegebene Methode, bei der die Chloride der Alkalimetalle gewogen und der Chlorgehalt des Gemisches nachher durch Titration bestimmt wird, viel genaure Resultate giebt. (Z. analyt. Chem. 1868. 173.)

Berichtigung. Von A. Rosenstiehl. — In einer Abhandlung über isomere Nitrotoluole nnd Toluidine (d. Zeitschr. N. F. 5, 521) sprechen sich Beilstein n. Knhlberg folgendermassen aus:

„Wir haben inzwischen gefunden, dass dies flüssige β Nitrotolnol im gewöhnlichen Nitrotoluol enthalten ist, und dass ein Gemenge dieses β Nitrotoluols mit festem Nitrotolnol das ist, was bisher *Nitrotoluol* genannt wurde.“

„Die Arbeiten von Rosenstiehl haben es ausser Zweifel gesetzt, dass das käufliche, flüssige Tolnidin ein Gemenge von zwei isomeren Basen ist. Rosenstiehl erhielt aus Nitrotoluol, von den verschiedensten Darstellungen, stets zweierlei Toluidine, was natürlich zur *Vermuthung* führte, dass das Nitrotoluol selbst aus zwei Modificationen bestehe.“[1])

---

1) Hier lassen B. u. K. einige Zeilen folgen, die ich hier nicht wiederholen will, und aber auch um keinen Preis geschrieben haben möchte.

Die Thatsache, dass zwei isomere Nitrotoluole sich gleichzeitig bilden, wenn Salpetersäure und Toluol in Berührung kommen, ist von mir schon früher bestimmt ausgesprochen worden:

(S. 'Bulletin de la Société chim. de Paris', Mai 1869, 390 und im Auszug: Compte rendue Mars 1869, 602.)

„L'action de l'acide nitrique sur le même toluène, donne toujours naissance à deux dérivés nitrés isomères, l'un cristallisé, correspondant à la toluidine (ce fait a été observé aussi par MM. Jaworsky, Alexeyeff, Kekulé) l'autre liquide (qu'il est impossible pour cette raison d'obtenir entièrement pur) correspondant à la pseudotoluidine etc."

Und am Eingange derselben Abhandlung: „Le toluène du gondron de houille, sonmis à l'action de l'acide nitrique, produit *simultanément* deux dérivés nitrés isomères etc."

Aus den obigen Citaten geht hervor, dass ich keine blose *Vermuthung* ausgesprochen habe, sondern eine wohlgeprüfte Thatsache. Die Angabe, dass durch fractionirte Destillation ein reines flüssiges Nitrotoluol erhalten wird, kann ich nicht bestätigen. Es enthält das so erhaltene Product stets nicht unbedeutende Mengen festen Nitrotoluols, welches in demselben sehr löslich ist, und weder durch fractionirte Destillation, noch durch fractionirte Condensation, noch durch energisches Abkühlen entfernt werden kann.

Als ich ein bei 221° C. (uncorrigirt) constant siedendes Nitrotoluol prüfte, fand ich, dass es noch eine 17,4 Proc. Toluidin entsprechende Menge festen Nitrotoluols enthielt.

Wenn B. u. K. die fractionirte Destillation auch mit grösseren Mengen ausgeführt haben, so muss ihr flüssiges Nitrotoluol noch mehrere Procent vom krystallisirbaren Isomer enthalten. Die Unmöglichkeit, auf diesem Wege ein reines Product zu erhalten, giebt einen desto grösseren Werth der interessanten Mittheilung von B. u. K., dass sie ein solches, durch die Methode von Griess aus Para-Nitrotoluidin erhalten haben. Es ist dies vorläufig der einzige Weg, auf welchem man wahrscheinlich die flüssigen Substitutionsproducte des Toluols, die der Serie der Paraderivate angehören, im reinen Zustande erhalten kann.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Umstände mir auf unbestimmte Zeit verbieten, mich theoretischen Untersuchungen zu widmen. Meine Arbeit über Toluolderivate ist also abgeschlossen. Nur behalte ich mir vor, meine bisher gesammelten Erfahrungen, welche nur theilweise und unvollständig erschienen sind, in eine ausführliche Abhandlung zu vereinigen.

Mülhausen, den 1. October 1869.

Berichtigung. In Bd. 82, 268 des Journ. f. pr. Chemie, sowie in seiner Anleit zur qual. Anal. 12. Aufl., 131 hat Fresenius bereits über den Uebergang des hydratischen Schwefelmangans in wasserfreies bei Fällung concentrirter Manganlösungen durch Schwefelammonium Mittheilung gemacht, welche mir bis heute entgangen war. Hiernach darf ich Priorität nur bezüglich der erweiternden und ergänzenden Angaben in meiner neulichen Mittheilung[1] (S. 580 dieser Zeitschrift) für mich in Anspruch nehmen. Fresenius' Beobachtung ist übrigens nachweislich nicht in dem Maasse zu allgemeiner Kenntniss und gebührender Würdigung gelangt, wie es eine so interessante Thatsache um so mehr verdient, als eine nur sehr beschränkte Anzahl von Analogien dafür vorliegt.

Bonn, den 11. October 1869. Dr. F. Muck.

1) Ebend. p. 582, Zeile 15 von oben muss es heissen: **B. Kosmann**, und Zeile 17 von oben ist nach *Flächencombination* zu setzen: *entstanden*.

Thermochemische Untersuchungen über die durch doppelte Zersetzung gebildeten Körper.

Von Berthelot und Louguinine.

(Compt. rend. 69, 626.)

Die Verf. publiciren eine Reihe von thermochemischen Untersuchungen über die Bildung der Säure-Chloride und der Säure-Anhydride. Zu den Versuchen diente ein Calorimeter aus Platin, welches 600 Grm. Wasser fassen konnte, mit einem Deckel verschlossen wurde und von allen Seiten mit Baumwolle und einer silbernen Hülle umgeben war. Die angewandten Thermometer mit willkürlicher Scala zeigten $^1/_{200}$ Grad an. Der Nullpunct wurde nach jeder Bestimmung festgestellt, ebenso der absolute Werth des Grades und ausserdem wurden sie noch mit Regnault's Musterthermometern verglichen. Im Allgemeinen wurde das mit Wasser (oder verdünnter Alkalilösung) gefüllte Calorimeter gewogen und dann das Säurechlorid, dessen Gewicht durch eine nachträgliche Wägung bestimmt und durch alkalimetrische Versuche controllirt wurde, direct und in einer geeigneten Tiefe eingetragen. Die Massen des Calorimeters, des Glases und des Quecksilbers des Thermometers waren durch besondere Wägungen bestimmt; diese Massen vereinigt und auf Wasser reducirt machten ungefähr den hundertsten Theil des angewandten Wassers aus. Die Correction wegen des Erkaltens blieb fast immer geringer als der hundertste, zuweilen sogar geringer als der tausendste Theil der ganzen Temperaturerhöhung. Es wurde mit hinreichend grossen Wassermengen gearbeitet, um die durch eine grössere Verdünnung und durch die Differenz zwischen dem spec. Gewicht des Wassers und der Lösungen bewirkten Fehler vernachlässigen zu können.

I. *Chloracetyl* C_2H_3OCl. *Zersetzung des Chloracetyls durch Wasser.* 3 Bestimmungen[1]) ergaben für die von 1 Aeq. = 78,5 Grm. Chloracetyl entwickelte Wärme im Mittel den Werth von 23,300 Cal. Um die theoretische Reaction, d. h. die Bildung von krystallisirbarer Essigsäure und Salzsäuregas zu berechnen, muss man die bei der Lösung derselben entwickelte Wärme in Abzug bringen. Die von 1 Aeq. (36,5 Grm.) Salzsäuregas beim Auflösen in Wasser entwickelte Wärme wurde im Mittel von 4 Versuchen = 17,430 Cal.[2]), die von 1 Aeq. (60 Grm.) Essigsäure entwickelte in 4 Versuchen = 435, 410, 368 und 234 gefunden. Die bei der Reaction

$$C_2H_3OCl + H_2O = C_2H_4O_2 + ClH$$

entwickelte Wärme ist demnach = 23,300 — 17,400 — 400 Cal. = 5500 Cal. Würden alle diese Körper gasförmig sein, so müsste

1) In Betreff des Details der einzelnen Versuche müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen.

2) Nach Favre = 17,500.

die Wärme um etwa 8000 Cal. wachsen, denn 13,500 ist die theoretische Zahl.

Verbindung von Salzsäure mit Kali. Die Versuche wurden mit verdünnten Lösungen ausgeführt und diese in nahezu gleichen Volumen und nach Aequivalentverhältnissen angewandt. Im Mittel aus 2 Versuchen wurde für 1 Aeq. (36,5 Grm.) ClH, übereinstimmend mit Favre und Silbermann, die Wärme = 15,700 Cal. gefunden. Berücksichtigt man die spec. Wärme der Chlorkaliumlösungen (Schüller, Pogg. Ann. 136, 70), so reducirt sich diese Zahl auf 14,900.

Verbindung von Essigsäure mit Kali. Im Mittel aus 3 Versuchen ergab sich für 1 Aeq. $C_2H_4O_2$ die Zahl 14,100 (Favre und Silbermann fanden 14,000). Durch Correction in Betreff der spec. Wärme der Lösungen von essigsaurem Kali wird diese Zahl auf ungefähr 13,400 reducirt.

II. *Bromacetyl* C_2H_3OBr. *Zersetzung durch Wasser.* 3 Bestimmungen ergaben im Mittel für 1 Aeq. (123 Grm.) den Werth von 23,300 Cal., also genau dieselbe Zahl, wie für 1 Aeq. Chloracetyl. Die beim Lösen von Bromwasserstoffgas in Wasser entwickelte Wärme wurde im Mittel von 4 Versuchen = 21150 gefunden (nach Favre = 19100). Die bei der Reaction entwickelte Wärme ist demnach = 23,300 — 21,150 — 400 = 1800 Cal.

III. *Jodacetyl* C_2H_3OJ. *Zersetzung durch Wasser.* 3 Versuche ergaben im Mittel 21,400 Cal. Diese Zersetzung erfolgt nicht augenblicklich. Sie dauerte etwa eine Viertelstunde, wodurch eine Correction wegen des Erkaltens, die $^1/_{40}$ des ganzen Werthes betrug, nöthig war. Die beim Lösen von Jodwasserstoffgas in Wasser entwickelte Wärme wurde im Mittel aus 3 Versuchen = 19,570 Cal. gefunden (nach Favre ist sie = 18,900). Daraus ergiebt sich für die bei der Reaction frei werdende Wärme die Zahl 1800 Cal.

IV. *Brombutyryl* C_4H_7OBr. Die Zersetzung durch Wasser ergab die Zahl 27,000 Cal. Die Reaction dauerte fast eine Stunde und die deshalb erforderliche Correction betrug $^1/_6$ des ganzen Werthes. *Zersetzung durch verdünnte Kalilauge.* 1 Versuch ergab die Zahl 56,100 Cal. Die bei der Verbindung von Buttersäure mit Kali (beide in verdünnter wässeriger Lösung) frei werdende Wärme ergab sich aus 2 Versuchen im Mittel = 14,950. Für die Verbindung von verdünnter Bromwasserstoffsäure mit Kali wurde der von Favre bestimmte Werth 15,500 angenommen. Daraus ergiebt sich für die bei der Zersetzung von 1 Aeq. (151 Grm.) Brombutyryl entwickelte Wärme:

Indirecte Reaction (mit Kali)	25,650 Cal.
Directe „	27,000 „
	26,300

Die beim Lösen von Buttersäure in Wasser frei werdende Wärme wurde bei 2 Versuchen = 590 und = 440 Cal. gefunden. Aus diesen Zahlen berechnet sich die bei der Reaction: $C_4H_7BrO + H_2O = C_4H_8O_2 + HBr$ entwickelte Wärme = 26,300 — 21,150 — 600 = 4650 Cal.

V. *Essigsäure-Anhydrid* $(C_2H_3O)_2O$. Im Mittel aus 2 Versuchen ergab sich die bei der Zersetzung von 1 Aeq. (102 Grm.) Anhydrid durch Wasser entwickelte Wärme = 12,800 Cal. Die Reaction dauerte ungefähr eine Stunde und die Correction betrug ungefähr $^1/_{14}$ des ganzen Werthes. Nach Abzug der bei der Lösung von Essigsäure in Wasser frei werdenden Wärme ($= 2 \times 400$) ergiebt sich für die Reaction $(C_2H_3O)_2O + H_2O = 2C_2H_4O_2$ der Werth von 12,000 Cal.

Zweiter Theil.[1]) I. *Bildung der Säure-Anhydride.* Die Anhydride entwickeln im Allgemeinen Wärme, wenn sie sich mit Wasser verbinden und umgekehrt wird bei der Umwandlung einer Säure in ihr Anhydrid Wärme absorbirt. Dieses bestätigt das Studium des Essigsäure-Anhydrids. Die Reaction: $(C_4H_3O_3)_2 + H_2O_2 = 2\,C_4H_4O_4$ entwickelt 12,800 Cal. bei Gegenwart von überschüssigem Wasser, d. i. 6400 für jedes gebundene HO. Es ist dies nahezu dieselbe Menge wie beim Phosphorsäure-Anhydrid, denn die Reaction $PO_5 + 3\,HO = PH_3O_8$ entwickelt 20,000 Cal. (Favre), d. i. 6700 für HO. Diese Zahlen erklären, warum Phosphorsäure-Anhydrid die Essigsäure nicht in Anhydrid verwandelt. Die Trennung zwischen PH_3O_8 und dem Ueberschuss von Wasser, welches sie in Lösung hält, absorbirt sicher mehr Wärme als die Trennung von $C_4H_4O_4$, woraus folgt, dass die Umwandlung von Phosphorsäure-Anhydrid in das Trihydrat auf Kosten der gewöhnlichen Essigsäure Wärme absorbiren würde. Die Zersetzung des Schwefelsäure-Anhydrids SO_3 bei Gegenwart von überschüssigem Wasser entwickelt dagegen dreimal soviel Wärme als die des Essigsäure-Anhydrids $C_4H_3O_3$. Endlich ist die Zahl 6400 für das Essigsäure-Anhydrid ungefähr doppelt so gross wie die Wärme, welche bei der Reaction von überschüssigem Wasser auf SO_2 (3350) auf CO_2 (weniger als 3500) und auf undurchsichtige AsO_3 (3700) entwickelt wird, aber diese letzteren Säuren werden durch blosses Abdampfen wieder als Anhydride erhalten.

Man bereitet das Essigsäure-Anhydrid durch Einwirkung von Chloracetyl auf essigsaures Natron. Die Rechnung zeigt, dass die Reaction: $C_4H_3OCl + C_4H_3NaO_4 = (C_4H_3O_3)_2 + NaCl$ 9400 Cal. entwickelt; es ist deshalb nicht überraschend, dass sie direct vor sich geht. Die Reactionen: $PCl_5 + 8\,C_4H_3NaO_4 = 4\,(C_4H_3O_3)_2 + 5\,NaCl + PNa_3O_8$ entwickelt ungefähr 80,000 Cal., d. i. 20,000 für $(C_4H_3O_3)_2$. Man erhält das Essigsäure-Anhydrid ferner durch Einwirkung von Chlormethyl auf gewisse Oxyde. Auch diese Reaction lässt sich vorhersehen, denn die entwickelte Wärme steigt bei Anwendung von BaO auf 92,000, von CaO auf ungefähr 70,000, von ZnO auf 36,000 Cal. u. s. w. — Die Zersetzung des Anhydrids durch Salzsäure in Chloracetyl und Essigsäure (Gal) lässt sich gleichfalls vorhersehen, denn sie macht 6500 Cal. frei. Brom- und Jodwasserstoffsäure würden 10,000 entwickeln. Es folgt daraus, dass das Chlorid, Bromid und Jodid mit der Säure zusammen neben einander ohne Zersetzung exi-

1) Alte Atomgewichte $C = 6$, $O = 8$ u. s. w.

stiren können. — Die Reaction eines Aeq. Wasser auf das Bromid oder Jodid unter Bildung von Anhydrid: $2(C_4H_3O_2Br + HO) = (C_4H_3O_3)_2 + 2HBr$ kann nicht stattfinden, weil sie eine Wärmeabsorption erfordern würde. Die entsprechende Umwandlung des Chlorids in das Anhydrid ist von einer Wärmeabsorption begleitet, die nahezu $= 0$ ist. Wahrscheinlich ist sie deshalb ebensowohl wie die umgekehrte Umwandlung möglich.

II. *Bildung der Säurechloride.* Die Bildung der Chloride, Bromide und Jodide aus den Säuren mit Hülfe der Wasserstoffsäuren: $C_4H_4O_4 + HCl = C_4H_3ClO_2 + H_2O_2$ absorbirt Wärme. Daraus folgt, dass die Chloride u. s. w. sich nicht direct bilden, sondern im Gegentheil durch Wasser zersetzt werden. Die Wärmeabsorption ist grösser beim Chloride (5500) als beim Bromide (1800). Aber wenn ein Körper vorhanden ist, der fähig ist durch seine Verbindung mit den Elementen des Wassers Wärme zu entwickeln, wie z. B. Phosphorsäure- oder Schwefelsäure-Anhydrid, so wird die directe Bildung der Chloride möglich. Die Reaction $S_2O_6 + C_4H_4O_4 + HCl = C_4H_3O_2Cl + S_2H_2O_8$ z. B. würde ungefähr 19,000 Cal. und ebenso die Reaction von Friedel $2PO_5 + 3C_4H_4O_4 + 3HCl = 3C_4H_3O_2Cl + 2PH_3O_8$ 23,500 Cal. entwickeln.

Homologe Körper. Butyrylbromür — 4700 Cal., Acetylbromür — 1800 Cal.

Verbrennungs-Wärmen (berechnet mit Hülfe der obigen Versuche und der Verbrennungswärmen der Säuren) $C_4H_3O_2Cl = 215{,}500$ Cal., $C_4H_3O_2Br = 211{,}800$ Cal., $C_8H_7O_2Br = 501{,}700$ Cal., $C_4H_3O_2J = 211{,}800$ Cal., $C_4H_3O_3 = 216{,}000$ Cal., $C_4H_4O_4 = 267{,}000$ Cal. ungefähr.

Substitutionen. Für die Gleichung:

$C_4H_4O_2 + Cl_2 = C_4H_3O_2Cl + HCl$ ergeben sich $+ 30000$ Cal.
für $C_4H_4O_2 + Br_2 = C_4H_3O_2Br + HBr$ „ „ $+ 4800$ „
$C_4H_4O_2 + J_2 = C_4H_3O_2J + HJ$ „ „ $- 18000$ „

Daraus folgt, dass das Chlorid und das Bromid, aber nicht das Jodid direct durch Substitution aus dem Aldehyd erhalten werden kann. Es ist bekannt, dass im Allgemeinen Jod ohne Mitwirkung anderer Reactionen nicht substituirend wirkt. Im Gegentheil werden das Jodacetyl und die übrigen Jodverbindungen im Allgemeinen leicht von Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Jod zersetzt, weil bei dieser Reaction eine Wärmeentwicklung (18,000 Cal. beim Jodacetyl) stattfindet. Das Chloracetyl muss durch gasförmige Jodwasserstoffsäure in das Jodür und durch gasförmige Bromwasserstoffsäure in das Bromür verwandelt werden, denn diese Reactionen entwickeln 3700 Cal. Dagegen wird bei der Einwirkung von Chlor auf das Bromacetyl das Brom entweder gasförmig (6900 Cal.) oder flüssig (10,800 Cal.) und ebenso aus dem Jodacetyl das Jod entweder gasförmig (19,000 Cal.) oder fest (24,000 Cal.) deplacirt. Das Jod wird im Jodacetyl durch Brom deplacirt, wenn beide Körper gasförmig sind (12,000 Cal.) oder auch wenn das Jod fest und das Brom flüssig ist (13,000 Cal.). Aehn-

liche Verhältnisse finden statt bei den Chlorüren, Bromüren und Jodüren der Alkalien und Metalle und auch bei den Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff-Aethern. Bei allen diesen Verbindungen findet bei dem Austausch zwischen freiem Chlor, Brom und Jod im Allgemeinen das Umgekehrte statt, wie bei den Deplacirungen unter den entsprechenden Wasserstoffsäuren. Dieser Parallelismus zwischen den Reactionen der Säurechloride, -bromide oder -jodide und denjenigen der entsprechenden Alkaliverbindungen macht es leicht verständlich, dass die theoretische Reaction zwischen Acetyljodür (oder -bromür) und Chlorkalium nur sehr geringe Wärmemengen entwickeln oder absorbiren wird. Die Berechnung ergiebt in der That Zahlen, welche innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Anders aber ist es bei der Reaction von Jodacetyl auf Chlorsilber, welche 7000 Cal. entwickelt. — Diese Beispiele zeigen, wie gute Führer die thermochemischen Betrachtungen bei der Wahl der Reactionen sind, um irgend einen bestimmten Körper darzustellen.

Vergleicht man die Bildung des Acetylchlorürs mit derjenigen verschiedener analoger Chloride der unorganischen Chemie, so hat man, wenn man die Zahlen auf 1 Atom Chlor berechnet:

Bei Gegenwart von überschüssigem Wasser

$C_4H_3ClO_2$	entwickelt	23300 Cal.
$^1/_3$ PCl_3	„	20900 „
$^1/_5$ PCl_5	„	27500 „
$^1/_3$ $AsCl_3$	„	6300 „
$^1/_3$ $SbCl_3$	„	9100 „
$^1/_2$ $SnCl_2$	„	8500 „

Wir besitzen die nöthigen Angaben um, wenngleich nicht die Rückbildung der Säurehydrate, so doch die der Anhydride und der Wasserstoffsäuren in Gasform vergleichen zu können.

	Durch flüssiges Wasser.	*Durch gasförm. Wasser.*
$C_4H_3O_2Cl + HO = C_4H_3O_3 + HCl$	nicht bemerkbar	+ 5000 Cal.
$^1/_5(PCl_5 + 5HO = PO_5 + 5HCl)$	+ 7000 Cal.	+ 12000 „
$^1/_3(AsCl_3 + 3HO = AsO_3 + 3HCl)$	+ 9000 „	— 4000 „
$^1/_3(SbCl_3 + 3HO = SbO_3 + 3HCl)$	— 8400 „	— 3400 „
$^1/_2(SnCl_2 + 2HO = SnO_2 + 2HCl)$	— 9000 „	— 4000 „

Die Zahlen zeigen eine sehr nahe Beziehung zwischen den Chloriden des Arsens, Antimons und Zinns, sie zeigen gleichzeitig, dass die 3 Chloride im Stande sein müssen, die umgekehrten Reactionen einzugehen, je nach der Menge des angewandten Wassers. Man weiss in der That, dass überschüssiges Wasser diese Chloride zersetzt, während gasförmige oder selbst sehr concentrirte Salzsäure die entsprechenden Säuren unter Bildung der Chloride löst.

Die Existenz zweier umgekehrter Reactionen ist eine Folge dieses Umstandes: 1 Grm. Wasserstoff entwickelt mehr Wärme, wenn es sich mit Sauerstoff zu Wasser, entweder flüssigem (34500) oder gasförmigem (29,500) verbindet, als wenn es sich mit Chlor zu Salzsäure verbindet (23,800), während die Bildung sehr verdünnter Salzsäure im Gegentheil mehr Wärme (41,300) entwickelt, als die des flüssigen

Wassers. Jedesmal wenn diese Differenz nicht compensirt wird durch einen geeigneten Ueberschuss in der Wärme, welche ein gleiches Gewicht des Metalls bei seiner Verbindung mit Chlor entwickelt (oder umgekehrt), werden umgekehrte Reactionen möglich sein.

Ueber Darstellung krystallisirter Kieselsäure auf trocknem Wege.

Von G. Rose.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 388.)

Verf. hat die Schmelzversuche im Feuer des Porzellanofens der Königl. Porzellanmanufactur ausgeführt. Zuerst wurde Phosphorsalz mit Adular geschmolzen, drei Raumtheile des geschmolzenen und zerriebenen Salzes mit einem Raumtheile des zerriebenen Adulars, in einem Tiegel von Biscuit, da ein Platintiegel durch das Phosphorsalz zu einem Phosphorplatinregulus zusammengeschmolzen wurde. Die Masse war gut geschmolzen. Sie wurde in dem Tiegel mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure begossen und warm gestellt, wodurch sie sich nach einiger Zeit unter Hinterlassung eines schneeweissen erdigen Rückstandes auflöste, welcher filtrirt und ausgewaschen wurde. Unter dem Mikroskop betrachtet, kann man sehen, dass er aus lauter einzelnen oder mit andern verbundenen durchsichtigen sechsseitigen Tafeln besteht, die regelmässig sind, da sie im polarisirten Licht sich wie einaxige Krystalle verhalten; bei der Dünnheit der Krystalle sieht man bei denen, die mit der Hauptfläche horizontal liegen, kein Ringsystem und im Innern desselben keine Farben, aber sie erhellen nicht, oder nur, wenn sie in schiefer Lage liegen, das durch gekreuzte Nicols hervorgerufene Dunkel des Gesichtsfeldes. Ihr specifisches Gewicht wurde in einem Versuche 2,311, bei einer Wiederholung mit demselben Material 2,317 gefunden. Zu dem ersten Versuche wurden 3,1004 Grm., zu dem letztern zufällig eine fast gleiche Menge 3,1028 Grm. genommen. Verf. hält das letztere Resultat für das genauere. Die auf diese Weise erhaltene Kieselsäure hat also alle Eigenschaften des Tridymits oder der Kieselsäure in der vom Quarz verschiedenen Form, wie sie inzwischen von vom Rath in den Drusen des Trachyts von Pachuca in Mexico entdeckt (Akad. z. Berlin 1868, 201 u. Pogg. Ann. 1868, 135, 437) und auch später von Sandberger in den Trachyten vom Mont Doro und vom Siebengebirge aufgefunden ist. Vom Rath giebt das spec. Gewicht des natürlichen Tridymits nach 3 Versuchen mit verschiedenen Mengen zu 2,316, 2,312 und 2,295 an; die beiden ersten Zahlen sind mit denen, die Verf. gefunden, fast übereinstimmend. Der vom Verf. dargestellte Tridymit ist in Auflösungen von Kalihydrat und kohlensaurem Natron nicht völlig unlöslich, wie dies ja auch selbst der Quarz nach

H. Rose nicht ist (Pogg. Ann. 1859, 108, 17), aber er ist doch nur sehr schwer auflöslich. Verf. hat den künstlich dargestellten, selbst schon als feines Pulver erscheinenden Tridymit noch weiter im Achatmörser zerrieben, und eine Stunde mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht, ohne dass sich die angewandte Menge merklich verminderte. Das filtrirte kohlensaure Natron gab mit Chlorwasserstoffsäure gar keinen Niederschlag, das entstandene Chlornatrium aber zur Trockne abgedampft, liess bei der Wiederauflösung in Wasser einen geringen Rückstand von Kieselsäure. Wenn daher vom Rath angiebt, dass der natürliche Tridymit in kohlensaurem Natron vollkommen auflöslich ist, so hat er offenbar nur kleine Mengen feingeriebenen Tridymits mit vielem kohlensauren Natron gekocht.

Verf. hat statt des Adulars auch pulverförmige amorphe Kieselsäure genommen, die aus kieselsaurem Natron durch Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt war. Es wurden wieder 3 Raumtheile geschmolzenen und zerriebenen Phosphorsalzes mit einem Raumtheil Kieselsäure im Biscuittiegel dem Feuer des Porzellanofens ausgesetzt; die Masse war wiederum gut geschmolzen, und in ihr hatten sich wieder die Krystalle ausgeschieden, die durch Auflösung in heissem Wasser getrennt wurden. Das erhaltene Pulver, unter dem Mikroskop betrachtet, bestand aus noch grösseren sechsseitigen Tafeln, wie früher, die auch häufig regelmässig baumförmig gruppirt waren.

Verf. hat noch andere Auflösungsmittel für die Kieselsäure versucht; zuerst kohlensaures Natron. Da gleiche und doppelte Gewichtsmengen von Kieselsäure mit geglühtem kohlensaurem Natron im Platintiegel im Porzellanofen geschmolzen, immer nur ein klares Glas gaben, so wurde nun ungefähr die dreifache Menge Kieselsäure 8,4580 Grm. auf 2,9164 kohlensauren Natrons genommen. Verf. erhielt wieder ein klares Glas, in welchem nun aber kleine etwas graulichweisse, schwach durchscheinende Kugeln porphyrartig eingemengt waren; sie hingen grösstentheils an der Oberfläche des Glases, ragten hier aber nicht aus demselben hervor, sondern waren an der ganz ebenen Oberfläche wie abgeschnitten. Andere im Innern waren ganz rund, wenn sie sich nicht berührt und dadurch in der Ausbildung gestört hatten. Im Bruch sind sie dicht; kleine Bruchstücke unter dem Mikroskop erscheinen feinkörnig. Das Glas, worin die Kugeln lagen, ist in Chlorwasserstoffsäure unlöslich; mechanisch war es von ihnen nicht völlig zu trennen; Verf. hat daher die Kugeln nur möglichst vom Glase befreit, und sie mit dem nun noch anhängenden Glase, sowie auch dieses selbst gewogen. Er fand so das spec. Gewicht der Kugeln 2,373, das Gewicht des Glases 2,391. Man kann hiernach wohl annehmen, dass die Kugeln Tridymit sind, und dass das hohe spec. Gewicht nur durch das anhängende Glas, welches schwerer als der Tridymit, hervorgebracht ist.

Da Verf. schon früher gesehen hatte, dass Wollastonit geschmolzen, ein Glas giebt, wurde auch dieser als Schmelzmittel versucht. 4 Raumtheile des zerriebenen Wollastonits von Perhenniemi in Finn-

land wurden mit 1 Raumtheil amorpher Kieselsäure gut gemengt, und im Biscuittiegel im Porzellanofen geschmolzen. Es bildete sich ein grünliches Glas, ganz erfüllt mit grossen, mit blossem Augen deutlich erkennbaren tafelartigen Krystallen, die sich gruppweise radial verbunden hatten, wie es schien, ganz nach Art des natürlichen Tridymits. Die sechsseitigen Tafeln stehen meistens senkrecht zur Oberfläche des Glases, doch liegen einzelne horizontal auf der Oberfläche zerstreut. Sie erscheinen noch deutlicher in dünn geschliffenen Platten unter dem Mikroskop, sind aber auch hier ungeachtet ihrer Grösse ihrer Form nach nicht genauer zu bestimmen, da sie von dem umgebenden Glase, das von Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen wird, nicht getrennt werden können.[1]) Dessenungeachtet kann man wegen der Aehnlichkeit der Form nicht zweifeln, dass die Krystalle Tridymit sind, der sich also auch auf diese Weise gebildet hat.

Da die Titansäure sich bei der Schmelzung mit Borax ganz anders verhält, wie bei der Schmelzung mit Phosphorsalz, und sich im ersten Falle beim Erkalten der geschmolzenen Masse Krystalle von Titansäure in der Form des Rutils, im letztern Falle in der Form des Anatases ausscheiden (Akad. z. Berlin 1867, 130 u. 450), so schien es dem Verf. nöthig, auch die Kieselsäure noch mit Borax dem Feuer des Porzellanofens auszusetzen. Man schmolz daher Boraxglas zuerst mit der doppelten Menge Kieselsäure, nämlich 4,4310 Grm. mit 8,2867 Grm. Kieselsäure, erhielt aber auf diese Weise nur ein ganz klares wasserhelles Glas.[2]) Dasselbe wurde daher wieder fein zerrieben, und mit 5,0200 Grm. neuer Kieselsäure gemengt, so dass also, wenn sich bei der ersten Schmelzung von dem Borax nichts verflüchtigt hatte, 4,4310 Borax mit 13,3067 Kieselsäure geschmolzen wurden. Es entstand nun ein Glas, das voller kleiner Blasen ist, und deshalb etwas opalisirt; auf ihm hatte sich zum Theil eine dünne schneeweisse Decke gebildet, die aus schmalen Streifen besteht, welche wiederum aus fasrigen, horizontal liegenden Theilen zusammengesetzt ist, die auf den Rändern der Streifen senkrecht stehen. Der äussere Streifen ist dem Rande der Decke parallel, die innern liegen unregelmässig. Das Glas ist in Chlorwasserstoffsäure unlöslich oder wenigstens sehr schwer löslich, doch konnte durch Kochen damit ein Theil der Decke getrennt werden, wobei dieser in kleine Theile zerfiel. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigen sich nun die Formen des Tridymits. Krystalle sind

1) Das Glas, worin die Krystalle liegen, ist daher wahrscheinlich kein neutrales Silicat mehr, wie der Wollastonit, doch ist zu bemerken, dass der im Porzellanofen zu Glas geschmolzene reine Wollastonit, wenn auch fein zerrieben, von heisser Chlorwassersäure nur sehr wenig angegriffen wird, während doch der krystallisirte mit Leichtigkeit damit gelatinirt.

2) Die Kieselsäure verhält sich also gegen Borax ganz anders wie die Thonerde. Um Krystalle von dieser zu erhalten, schmelzte Ebelmen 4 Theile zerriebenen Boraxglases und Theil 1 Thonerde (Ann. chim. phys. 1851, 33, 63), worauf sich beim Erkalten sehr deutliche Krystalle in der Form des Corundes ausschieden. Bei früheren Versuchen hatte er weniger Borax genommen, doch war dabei die Masse nicht zum völligen Fluss gekommen.

hier nicht einzeln zu sehen, das, was dem blossen Auge als Fasern erscheint, besteht aus einer Gruppirung von Krystallen; aber diese Gruppirung und das, was von der Form der einzelnen Krystalle zu sehen ist, ist ganz dem ähnlich, was sich bei der Schmelzung der Kieselsäure mit Phosphorsalz bildet, so dass auch hier nur Tridymit entstanden war.

Tridymit bildet sich aber nicht blos durch Ausscheidung aus einem Flussmittel, sondern auch durch einfaches starkes Glühen, sowohl der amorphen, wie auch der rhomboëdrischen Kieselsäure. Dies geht schon aus den Versuchen von H. Rose bestimmt hervor, der 1859 die merkwürdige Entdeckung gemacht hat, dass der Quarz durch bloses starkes Glühen, ohne an absolutem Gewicht abzunehmen, sein spec. Gewicht bedeutend vermindere, während sich das des Opals etwas vergrössere (vgl. H. Rose, Pogg. Ann. 1859, 108, 1). Fein gepulverter Bergkrystall mit einem spec. Gewicht 2,651 dem Feuer des Porzellanofens ausgesetzt, sinterte zu einem Kuchen zusammen, der sich aber leicht zerdrücken liess; sein spec. Gewicht war dadurch auf 2,394 und nach einem nochmaligen Erhitzen auf 2,329 gesunken (a. a. O. 7). Amorphe Kieselsäure, wie sie bei den Analysen der Silicate gewonnen wird, mit dem spec. Gewicht 2,2 erhielt durch das Brennen im Porzellanofen das höhere spec. Gewicht 2,311. Dieselbe durch Zersetzung von Fluorkieselglas vermittelst Wasser dargestellt, mit dem spec. Gewicht 2,2, erhielt durch anhaltendes Weissglühen ein spec. Gew. 2,301, und dann weiter dem Feuer des Porzellanofens ausgesetzt, das spec. Gewicht 2,291 (a. a. O. 16). Infusorienerde aus der Lüneburger Haide mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser gereinigt, von dem spec. Gewicht 2,2, im Feuer des Porzellanofens das spec. Gewicht 2,303 (a. a. O. 14). Da damals das Tridymit noch nicht bekannt war, und man nur von den beiden Zuständen der Kieselsäure, dem amorphen des Opals, und dem krystallinischen des Quarzes, Kenntniss hatte, so schloss H. Rose aus seinen Versuchen, dass durch bloses starkes Glühen im Porzellanofen der gepulverte Bergkrystall sich in amorphe Kieselsäure umändere, und das spec. Gewicht der amorphen Kieselsäure bis zu 2,3 hinaufgehen könnte. Indessen ist die im Porzellanofen geglühte amorphe Kieselsäure nicht mehr amorph, und der geglühte Quarz noch krystallinisch, da beide eine Einwirkung auf das polarisirte Licht zeigen und bei gekreuzten Nicols heller erscheinen, als der verdunkelte Grund, auch nach Beseitigung des Lichts durch reflectirende Flächen. Beide sind ferner in kohlensaurem Natron nur sehr wenig auflöslich, und da auch das spec. Gew. ganz übereinstimmend mit dem des Tridymits ist, so ist auch anzunehmen, dass alle diese Substanzen in der Hitze des Porzellanofens in diesen Zustand übergegangen sind.[1])

H. Rose hatte auch die Veränderungen untersucht, die der Quarz

1) Feuerstein und Hyalith machen scheinbar eine Ausnahme, indem ihr spec. Gew nach dem Brennen nicht ganz das des Tridymits ist. Feuerstein,

des Granits im Feuer des Porzellanofens erleidet[1]). Verf. hat den Granitit von Warmbrunn im Porzellanofen schmelzen lassen, und hatte dazu denselben in kleine Stücke zerschlagen und diese theils in einen Platin-, theils Kohlen- oder Biscuittiegel gethan. Es waren aber auf diese Weise nur die Silicate des Granitites zu einem graulichschwarzen blasigen Glase geschmolzen; der Quarz war, in seiner Form erhalten und nur in seiner Beschaffenheit verändert, schneeweiss und feinkörnig geworden, und von dem Glase wie früher von den übrigen Gemengtheilen umschlossen geblieben. H. Rose hatte den so veränderten Quarz aus dem Glase ausgesucht und sein spec. Gew. bestimmt; er fand es in Stücken gewogen 2,337, und zu feinem Pulver zerrieben 2,352. Auch diesen so veränderten Quarz hielt H. Rose für amorphe Kieselsäure; das hohe spec. Gew. zeigt, dass es Tridymit sei. Verf. hat von dem im Porzellanofen geschmolzenen Granitit von Warmbrunn ein dünnes Plättchen zur Untersuchung unter dem Mikroskop schleifen lassen, und ebenso von einem im Porzellanofen geschmolzenen eigentlichen Granit von Annaberg in Sachsen (der vorzugsweise weissen Glimmer enthielt), der im Feuer des Porzellanofens dieselben Veränderungen erlitten hatte, nur war das Glas, wegen der fast völligen Abwesenheit des schwarzen Glimmers im Granit, nur lichtgraulichweiss geworden. Die Quarzstücke des geschmolzenen Granitits und Granits erschienen unter dem Mikroskop nun eckig körnig und zeigten eine deutliche Einwirkung auf das polarisirte Licht. In dem Glase des geschmolzenen Granits von Annaberg liegen aber noch andere kleine nadelförmige wasserhelle Krystalle. Da die sechsseitigen Tafeln von bestimmt hexagonalen Krystallen, wie z. B. von Eisenglanz und einaxigem Glimmer, wenn sie eingewaschen vorkommen, sich oft zu langgezogenen Krystallen ausdehnen (Akad. z. Berlin 1869, 345 u. 353), so konnte es wohl sein, dass dies auch hier der Fall wäre, und die Krystalle in dem geschmolzenen Granit von Annaberg, wie in der Obsidian- oder Pechsteinlava von Aphroessa Tridymit sind. Es wären diese dann der Theil des Quarzes, der von dem Glase der Silicate aufgelöst und beim Erkalten wieder ausgeschieden wäre, während der übrige unaufgelöst gebliebene Quarz nur mit Beibehaltung der Form in Tridymit umgeändert ist.

---

der Hitze des Porzellanofens ausgesetzt, wurde weiss und mürbe, so dass er sich leicht im Mörser zerreiben liess, und sein spec. Gew. war dadurch bis auf 2,237 gesunken (a. a. O. 8) und beim Hyalith von Waltsch in Böhmen mit einem spec. Gew. von 2,16—2,15 nach Graf Schaffgotsch (er enthält 3 Theile Wasser), stieg das spec. Gew. nur auf 2,20 (a. a. O. 21). Indessen ist der Feuerstein wohl keine ganz reine Kieselsäure, auch betrug sein spec. Gew. im ungeglühten Zustande nur 2,591, und der Hyalith, der sich beim Glühen sehr aufbläht, bildete eine poröse schwammige Masse mit glasartigen Stellen, war also nicht vollständig verändert, und sein spec. Gew. deshalb und auch wohl wegen seiner Porösität, ungeachtet er als Pulver gewogen wurde, zu gering ausgefallen.

1) Er ist durch die Abwesenheit des weissen Glimmers ausgezeichnet und enthält nur schwarzen Glimmer.

Um zu bewirken, dass der sämmtliche Qnarz sich auflöste, hat Verf. den Granitit von Warmbrunn zn einem ganz feinen Pulver zerrieben, und ihn so im Biscuittiegel dem Feuer des Porzellanofens ausgesetzt. Er erhielt nnn ein schwarzes, an den Kanten mit grünem Lichte durchscheinendes Glas, das, wenn auch noch voller Blasen, doch vollständig geschmolzen war und die grösste Aehnlichkeit mit Obsidian katte, der ja auch nichts anderes als geschmolzener Trachyt, der Granit der neueren Zeit ist. Der Qnarz hatte sich vollständig aufgelöst, aber die nadelförmigen Krystalle des geschmolzenen Granits von Annaberg, wie auch andere Ausscheidnngen waren auch in den Dünnschliffen unter dem Mikroskop nicht sichtbar. Sie hatten sich auch bei der ersten Schmelzung des Granits von Warmbrunn nicht gezeigt, und mit dem Granit von Annaberg hat Verf. die Versuche nicht wiederholt. Wenn nnn auch die ansgeschiedenen Krystalle in dem geschmolzenen Granit von Annaberg Tridymitkrystalle sein sollten, so wäre es doch nicht nnmöglich, dass sich auf diese Weise unter Umständen auch Quarzkrystalle bilden; denn sie finden sich, wenn auch nur sparsam, in dem Pechstein von Meissen, dem Perlstein von Tockey und zuweilen auch in dem Obsidian.

Die Umänderung in Tridymit erleidet der Quarz doch nur, wenn er gepnlvert, oder wie beim Schmelzen des Granits in kleinen Stücken angewandt wird. Grosse durchsichtige Quarzkrystalle erleiden diese Veränderung unter denselben Umständen nicht. H. Rose hatte einen wasserhellen Bergkrystall dem Feuer des Porzellanofens ansgesetzt (a. a. O. 6); Form, Dnrchsichtigkeit und spec. Gew., das vor dem Brennen 2,651 nnd nach demselben 2,650 gefunden wurde, waren gleich geblieben, die ganze Veränderung, die wahrgenommen werden konnte, bestand nur in einigen Sprüngen, die er erhalten hatte. Kleinere Krystalle von derselben Druse, die nach unten zn, wo sie aufgesessen hatten, nur durchscheinend waren, hatten anch am obern Ende nur einzelne Sprünge erhalten, am nntern Ende waren sie durchsichtiger, weiss nnd sprüngiger geworden, so dass sie sich mit dem Finger leicht zerbröckeln liessen; sie waren hier auch schon etwas in ihrer Beschaffenheit verändert worden, was das spec. Gew. anzeigte, welches, nachdem die zerbröckelten Stücke fein zerrieben waren, nur zn 2,613 gefunden wurde. Es ist merkwürdig, wie verschieden die verschiedenen Abänderungen des Quarzes sich in der Hitze verhalten. Während kleine durchsichtige Qnarzkrystalle von Marmorosch im Platintiegel über einer Gasflamme $^1/_4$ Stunde erhitzt, sich gar nicht verändern, wird ein klarer durchsichtiger Quarzkrystall, wie er auf Chalcedon aufsitzend in den Höhlungen der Mandelsteine von Island vorkommt, und ein ebenso vorkommender Amethyst aus Brasilien ganz schneeweiss; der erstere dnrch und dnrch, der letztere nur auf der Oberfläche nnd im Innern milchweiss. Ein grosser klarer Bergkrystall mit noch etwas ansitzender Quarzmasse der Unterlage von Jerischau in Schlesien, erlitt im Porzellanofen nur die Veränderungen, wie sie H. Rose beschrieben hat; ein ganz klares Bruchstück von einem grössern

Krystall aus der Schweiz blieb ganz durchsichtig und erhielt nur unbedeutende Sprünge, während ein Bruchstück eines grossen Krystalls von Amethyst aus Brasilien, oder von dem Amethyst, wie er auf stänglichem Quarz aufgewachsen in Wiesenbad bei Annaberg in Sachsen vorkommt, oder durchsichtige Quarzkrystalle auf einer dicken Lage von Chalcedon aus Island durch und durch schneeweiss, rissig und in Tridymit umgewandelt wurden. Bei dem Bergkrystalle aus der Schweiz kann man aber deutlich sehen, wie die Umänderung in Tridymit vor sich geht. Auf manchen Sprüngen, die der durchsichtige Krystall erhalten hatte, kann man beobachten, dass sich schon deutliche Täfelchen von Tridymit gebildet haben, die schon mit blossen Augen zu erkennen sind. Auch im Innern sind ausser den grössern, längere Strecken durchsetzenden Sprüngen ganz kleine entstanden, bei denen man zweifelhaft wird, ob es wirklich Sprünge oder nicht ganz dünne Täfelchen von entstandenem Tridymit sind; sie spielen Farben, was von Sprüngen, wie von dünnen Krystallen herrühren kann, zuweilen sieht man aber unter diesen feine weisse Ringe, die wie eine anfangende Bildung von Tridymit erscheinen. Wie dem auch sein mag, so entstehen immer erst vor der Bildung des Tridymits im Quarz Spalten, auf denen nun der specifisch leichtere Tridymit Raum erhält sich zu bilden. Die leichte Umwandlung des Amethystes und des Quarzes auf Chalcedon in den Blasenräumen des Mandelsteines erklärt sich nun auch dadurch, dass dies sämmtlich Zwillings-Krystalle sind, die aus Lagen von rechten und linken Krystallen bestehen, wodurch also wohl schneller Sprünge im Innern entstehen, und so auch schneller Tridymit gebildet werden kann. Dies Schneeweisswerden der durchsichtigen Quarzkrystalle aus dem Mandelstein beim Glühen erfolgt aber so sicher, dass man dadurch leicht diese Quarzkrystalle von den übrigen durchsichtigen Quarzkrystallen unterscheiden kann.

Aus dem Angeführten ergiebt sich, dass die Darstellung der Kieselsäure in ihren drei heteromorphen Zuständen, als Quarz, Tridymit und Opal auf trocknem Wege bis jetzt nur bei den beiden letztern gelungen ist; bei dem Opal durch Schmelzung der Kieselsäure, bei dem Tridymit durch blose Glühung derselben, oder durch Ausscheidung derselben aus einem Flussmittel bei seiner Erkaltung.

Ueber die chemische Natur des Anilingrüns.

Von A. W. Hofmann und Charles Girard.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 440.)

Fabrikation des Jodgrüns. Die Agentien, welche in der Regel in Anwendung kommen, sind Rosanilin-Acetat, Jodmethyl und Methylalkohol, sämmtlich im Zustande völliger Reinheit. Die Mischungsverhältnisse wechseln innerhalb beträchtlicher Grenzen. Die folgenden

liefern ein befriedigendes Resultat: 1 Th. Rosanilin-Acetat, 2 Th. Jodmethyl, 2 Th. Methylalkohol. Man kann das Jodmethyl durch eine äquivalente Menge Brommethyl (1.3 Th.) ersetzen; in der Fabrikation giebt man aber dem Jodmethyl den Vorzug.[1]) Die Reaction erfolgt in grossen Autoclaven von emaillirtem Schmiede- oder Gusseisen, welche einem Druck von 25 Atmosphären zu widerstehen im Stande sind. Diese Apparate sind von einer Wärmehülle umgeben, in welcher 8 bis 10 Stunden lang ein Strom siedenden Wassers circulirt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Operation beendet und man lässt den Autoclaven erkalten. Derselbe enthält nunmehr in Methylalkohol gelöst ein Gemenge violetter und grüner Farbstoffe, ausserdem hat sich in beträchtlicher Menge Essigsäure-Methyläther und endlich Methyläther selbst gebildet, welcher beim Oeffnen des Autoclaven mit Gewalt ausströmt. Nachdem die flüchtigen Producte durch Destillation entfernt sind, benutzt man die ungleiche Löslichkeit der verschiedenen gebildeten Farbstoffe im Wasser, um sie von einander zu scheiden. Zu dem Ende wird der in dem Autoclaven zurückgebliebene Färbebrei in eine grosse Menge siedenden Wassers gegossen. Das Grün löst sich vollständig, die violetten Farbstoffe bleiben ungelöst, mit Ausnahme einer kleinen Menge, welche durch die während der Reaction in Freiheit gesetzte Säure in Lösung geht. Das unlösliche Violett wird durch Filtration getrennt. Um die kleine Menge gelösten Violetts niederzuschlagen, fügt man zu der Flüssigkeit Kochsalz, indem man gleichzeitig die freie Säure durch Natriumcarbonat abstumpft. Um in der tiefgefärbten Flüssigkeit den Sättigungspunct zu erkennen, filtrirt man von Zeit zu Zeit eine Probe ab, und taucht statt des Lackmusstreifens einen dünnen Seidestrang in die Lösung; sobald derselbe eine rein grüne Farbe annimmt, ohne alle Beimischung von Violett oder Blau, hört man mit dem Zusatz von Natriumcarbonat auf: die Fällung des Violetts ist vollendet. Die vollkommen erkaltete Flüssigkeit geht zur Abscheidung des zuletzt gefällten Violetts nochmals durch

1) Wenn man die niedrigen Preise bedenkt, auf welche das Brom durch die grossartige Bromfabrikation aus den Stassfurter Abraumsalzen herabgesunken ist, wenn man ferner das kleinere Aequivalent des Broms in Erwägung zieht, so ist es befremdlich, dass die Industrie noch keine grösseren Anstrengungen gemacht hat, das Jod in der Farbenfabrication durch das Brom zu ersetzen. Unter diesen Umständen verdienen einige Erfahrungen Beachtung, welche die Verf. im Laufe ihrer Untersuchungen zu machen Gelegenheit gehabt haben. Die Hauptschwierigkeit bei der Handhabung des Brommethyls und Bromäthyls liegt offenbar in den niedrigen Siedepuncten beider Verbindungen (13 und 40°), welche grosse Verluste herbeiführen. Man kann diese Schwierigkeit sehr einfach umgehen, wenn man das so leicht darstellbare Bromamyl, von dem wohlgelegenen Siedepuncte 120°, beziehungsweise mit Methyl- und Aethylalkohol auf die zu methylirenden und äthylirenden Basen in den Autoclaven bringt. In einer ersten Phase der Reaction entsteht unter Rückbildung von Amylalkohol Brommethyl und Bromäthyl

$$C_5H_{11}Br + CH_3HO = C_5H_{11}HO + CH_3Br,$$

welche die Methylirung und Aethylirung fast ebenso gut besorgen, als reines Brommethyl und Bromäthyl.

ein Sandfilter und wird alsdann durch eine kaltgesättigte Lösung von Picrinsäure in Wasser gefällt. Da das Picrat des Grüns in Wasser nur wenig löslich ist, so wird es auf einem Filter gesammelt, flüchtig mit Wasser gewaschen und nach dem Abdampfen als Färbebrei (*pâte*) in den Handel gebracht. Die in dem beschriebenen Processe als Nebenproducte erhaltenen violetten Körper sind begreiflich nicht verloren. Man verwandelt sie, da sie als Jodide fallen, durch Behandlung mit Natriumhydrat in die entsprechenden Basen, welche von Neuem unter geeigneten Bedingungen mit Jodmethyl behandelt werden, um weitere Mengen von Jodgrün zu liefern.

Darstellung des krystallisirten Jodgrüns $C_{20}{H_{16} \atop (CH_3)_3}N_3\left\{{CH_3J \atop CH_3J}\right., H_2O$.

Zunächst wird das gefärbte Reactionsproduct in eine weit geringere Menge siedenden Wassers eingegossen, dann aber nach dem Zusatze des Kochsalzes die Flüssigkeit mit einer grösseren Menge von Natriumcarbonat versetzt, um der vollständigen Ausfällung der violetten Verbindung sicher zu sein, selbst auf die Gefahr hin, eine kleine Menge des grünen Farbstoffs, welcher durch einen Ueberschuss von Natriumcarbonat, zumal beim Sieden, leicht verändert wird, zu opfern. Die filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten in beträchtlicher Menge Krystalle von Jodgrün ab, welche ein- oder zweimal mit kaltem Wasser gewaschen werden, um kleine Mengen von anhängendem Kochsalz zu trennen. Man trocknet die Krystalle schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur. Um die so gewonnenen Krystalle in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten, wurden sie in warmem absoluten Alkohol gelöst, und die Lösung nach dem Filtriren in einen grossen Ueberschuss völlig trocknen Aethers gegossen; es entstand ein glänzender krystallinischer Niederschlag, welchen man auf einem Filter sammelte, mit kaltem Aether wusch und nach dem Verdunsten des Aethers über Schwefelsäure trocknete. Der krystallinische Niederschlag ward schliesslich in warmem Alkohol gelöst, beim Erkalten schieden sich prächtige Prismen des chemisch reinen Jodgrüns ab. Diese Krystalle, welche den eigenthümlichen Metallglanz der Flügeldecke der Canthariden zeigen, sind das Jodid der Base. Bei einer anderen Darstellung war die Abscheidung des Violetts mittelst Kochsalz und Natriumcarbonat minder glücklich von Statten gegangen. Man fand es zweckmässig, die aus der mit Kochsalz und Natriumcarbonat versetzten Flüssigkeit abgeschiedenen Krystalle in absolutem Alkohol zu lösen und mit trockenem Aether zu fällen, diese Behandlung mit Alkohol und Aether zu wiederholen, die letzte Aetherfällung in heissem Wasser zu lösen und die aus dem Wasser abgeschiedenen Krystalle schliesslich aus warmem Alkohol umzukrystallisiren. Auch kann die Lösung des Grüns, wie man sie nach Behandlung der Rohlauge mit Kochsalz und Natriumcarbonat enthält, direct mit Jodkalium gefällt werden. Das Grün, welches in concentrirter Jodkaliumlösung nahezu unlöslich ist, fällt alsbald in flimmernden Krystallen aus, welche nach den oben angeführten Methoden weiter gereinigt werden.

Lässt man das schwefelsäure-trockene Salz etwa zweimal vierundzwanzig Stunden im luftleeren Raume liegen, so erleidet es einen Gewichtsverlust, welcher 1 Mol. Wasser entspricht, nach und nach wird die Verbindung weiter zersetzt.

Platinsalz $C_{20}{}^{H_{16}}_{(CH_3)_3}N_3\left\{\begin{matrix}CH_3Cl\\ CH_3Cl\end{matrix}\right., PtCl_4$. Behandelt man die wässerige Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes in der Kälte oder unter *gelindem* Erwärmen mit Chlorsilber, so entsteht unter Ausscheidung von Jodsilber das entsprechende Chlorid. Das Chlorid trocknet im Vacuo über Schwefelsäure zu einer grünen, durchsichtigen, spröden, glasartigen Masse ein. Die Lösung desselben liefert mit Platinchlorid einen braunen, nicht krystallinischen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Niederschlag, welcher im leeren Raume getrocknet wurde.

Picrat $C_{20}{}^{H_{16}}_{(CH_3)_3}N_3\left\{\begin{matrix}(CH_3)C_6H_2(NO_2)_3O\\ (CH_3)C_6H_2(NO_2)_3O\end{matrix}\right.$. Versetzt man eine wässerige Lösung der Jodverbindung mit einer wässerigen Picrinsäurelösung, so entsteht alsbald eine dunkelgrüne, scheinbar amorphe Fällung, die in Wasser fast unlöslich ist. Nach dem Auswaschen ist keine Spur von Jod in dem Niederschlage zurück geblieben. Unter dem Mikroskop erscheint der Niederschlag krystallinisch, aber erst beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, in dem das Salz ausserordentlich schwer löslich ist, setzten sich beim langsamen Erkalten der Lösung wohlausgebildete Prismen ab, gelbgrün im durchfallenden Lichte, wie frisch angeätztes Kupfer im reflectirten Lichte glänzend. Das Salz ist wasserfrei und kann ohne die geringste Veränderung bei 100° getrocknet werden.

Auch das *essigsaure* und *salpetersaure Salz* des Grüns sind auf weiter unten anzugebenden Wegen erhalten worden. Das erstere krystallisirt in feinen Nadeln, letzteres in Prismen. Eine Doppelverbindung des *Jodids mit Jodzink*, welche durch Fällung der Jodverbindung mit Zinkacetat oder Zinksulfat entsteht, krystallisirt aus heissem Wasser in Prismen. Die trockne Substanz wird bei 100° nicht zersetzt. Die durch Tanninlösung gefällte Verbindung ist nicht analysirt worden.

Umwandlungen des Jodgrüns. Es wurde bereits erwähnt, dass das jodwasserstoffsaure Salz im luftleeren Raume kein constantes Gewicht annimmt. Werden Krystalle, welche einige Monate im luftleeren Raume gestanden haben, mit Wasser übergossen, so färbt sich dasselbe schön grün; übergiesst man sie dagegen mit Alkohol, so nimmt die Flüssigkeit eine intensiv blaue Farbe an. Entfernt man die grüne wässerige Lösung von den ungelöst gebliebenen Krystallen, so lösen sich diese letzteren nunmehr in Alkohol mit schön violetter Farbe. Diese Umbildung in Violett erfolgt weit vollständiger und schon in einigen Stunden, wenn man die Krystalle des Jodhydrats der Temperatur des siedenden Wassers aussetzt; sie ist augenblicklich bei einer Temperatur von 130—150°. In siedendem Anilin z. B. löst

sich das grüne Jodhydrat mit prachtvoll violetter Farbe. Der Uebergang von Grün in Violett ist mit einem sehr beträchtlichen Gewichtsverlust verbunden. Als die schwefelsäure-trockenen Krystalle, um die Natur dieses Verlustes zu ermitteln, in einem Destillirapparate erhitzt wurden, verdichtete sich zunächst etwas Wasser, alsdann destilliren farblose, das Licht stark brechende Oeltropfen, welche in Wasser untersanken und an ihren Eigenschaften als Jodmethyl erkannt wurden. Um jeden Zweifel zu beseitigen, wurde das Destillat mit alkoholischem Ammoniak vermischt. Beim Abdampfen bildeten sich die characteristischen Krystalle von Tetramethylammoniumjodid. Die Ermittelung des Gewichtsverlustes zeigt, dass sich bei andauernder Einwirkung der Wärme (120°) von dem Molecül des über Schwefelsäure getrockneten jodwasserstoffsauren Salzes genau 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Jodmethyl abspaltet, dass mithin die Umbildung nach der folgenden Gleichung vor sich geht:

$$C_{20}{}^{H_{16}}_{(CH_3)_3}N_3\left\{\begin{matrix}CH_3I\\CH_3I\end{matrix}\right., H_2O = C_{20}{}^{H_{16}}_{(CH_3)_3}N_3, CH_3I + H_2O + CH_3I.$$

Dass der violette Rückstand die ihm in dieser Gleichung zugetheilte Zusammensetzung besitze, wurde durch die Analyse festgestellt, welcher sowohl der direct erhaltene Rückstand, als auch eine aus demselben durch Behandlung mit Wasser und Alkohol dargestellte, in langen dünnen Nadeln krystallisirende Verbindung unterworfen wurde.

Die Bildung des blauvioletten Farbstoffs aus dem Jodwasserstoffsauren Grün findet ferner statt, wenn man eine methyl-alkoholische Lösung des Grüns in zugeschmolzener Röhre 2—3 Stunden lang im Wasserbade kocht, dann haben sich in der Flüssigkeit, welche eine tiefblau-violette Farbe angenommen hat, lange cantharidengrüne Nadeln $C_{20}(CH_3)_3.H_{16}N_3.(CH_3I)_3$ abgesetzt, welche in Alkohol, selbst in siedendem, ausserordentlich schwer löslich sind. Sie werden am besten aus Methylalkohol, in dem sie etwas leichter löslich sind, umkrystallisirt. Die Analyse dieser Krystalle zeigt, dass sie die angeführte Zusammensetzung besitzen. Dieselbe Verbindung haben die Verf. bisweilen auch bei der Einwirkung des Jodmethyls auf Trimethylrosanilins sich bilden sehen. Neben diesen schwer löslichen Krystallen, deren Lösung violett mit einem vorwaltenden Stich ins Blaue färbt, bildet sich noch ein zweites Salz gleichfalls von blauviolettem, aber gleichwohl weniger bestimmt ins Blaue ziehenden Farbenton. Dieses Salz $C_{20}(CH_3)_3.H_{16}N_3.CH_3I$ ist ausserordentlich löslich in Alkohol, lässt sich aber durch langsames Abdampfen der alkoholischen Lösung mit Leichtigkeit krystallisiren. Es ist dieselbe Verbindung, welche sich bei dem freien Erhitzen des jodwasserstoffsauren Grüns erzeugt.

Ein Molecül des jodwasserstoffsauren Grüns erleidet in methylalkoholischer Lösung beim Erhitzen unter Druck dieselbe Veränderung, welche beim Erhitzen unter gewöhnlichen Bedingungen stattfindet, allein das abgespaltene Jodmethylmolecül, welches früher in die Atmospäre entwichen war, wirft sich nunmehr auf ein zweites Grünmolecül und verwandelt dasselbe in die schwerlösliche Verbindung mit 3 Mol. Jodmethyl.

Nebenproducte bei der Darstellung des Jodgrüns. Ein ungefärbtes Nebenproduct erzeugt sich, wenn man, sei es in den Mischungsverhältnissen, sei es in der Temperatur oder der Dauer des Erhitzens, sehr weit von den Bedingungen abweicht, welche die Verf. im Anfange dieser Abhandlung als günstige bezeichnet haben. Diese Verbindung lässt sich von den gleichzeitig gebildeten Farbstoffen leicht in der Art trennen, dass man das Product der Reaction mehrfach mit heissem Alkohol auszieht, in dem die farblose Substanz fast unlöslich ist. Wird die an heissen Alkohol nichts mehr abgebende Masse nunmehr in warmem Wasser gelöst, so bleiben die in Alkohol schwer löslichen Violette zurück, während sich die farblose Verbindung leicht löst. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung schiessen Krystalle an, die man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten kann. Die Verf. nennen diese Verbindung:

Octomethylirtes Leucanilin $C_{20}\,H_{16}\begin{matrix}(CH_3)_2\\ \\(CH_3)_3\end{matrix}N_3\left\{\begin{matrix}CH_3J\\CH_3J\\CH_3J\end{matrix}\right\}H_2O$. Es bildet nicht selten zolllange prismatische Krystalle von lichtgelber Farbe und ist ein scharf ausgeprägtes, aber leicht oxydirbares Jodid, weshalb es im luftleeren Raum getrocknet werden muss. Versetzt man die mittelst Chlorsilber entjodete Lösung der eben erwähnten Verbindung mit Platinchlorid, so fällt ein hellgelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag $2\left[C_{20}\,H_{16}\begin{matrix}(CH_3)_2\\ \\(CH_3)_3\end{matrix}N_3\left\{\begin{matrix}CH_3Cl\\CH_3Cl\\CH_3Cl\end{matrix}\right\}\right], 3\,PtCl_4, 2\,H_2O$, welcher, im Vacuum getrocknet werden muss. Das *octomethylirte Leucanilin* entsteht, menn man Jodmethyl auf Leucanilin einwirken lässt. Zu dem Ende werden 1 Thl. Leucanilin, $2^1/_2$ Thl. Jodmethyl und 2 Thl. Methylalkohol 10 Stunden lang in einem Autoclaven auf 100^0 erhitzt. Beim Oeffnen des Verschlusses entweicht viel Gas und die ausgegossene Flüssigkeit zeigt sich in zwei Schichten gespalten, von denen die untere Jodmethyl, die obere eine methyl-alkoholische Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes des octomethylirten Leucanilins ist. Letztere liefert alsbald eine schöne Krystallisation des Salzes, welches man nur noch einmal in Wasser aufzulösen hat, um beim Erkalten vollkommen reine Krystalle zu erhalten.

Behandelt man die gelinde erwärmte Lösung des Jodids mit Silberoxyd, so entsteht eine farblose, stark alkalische, Kohlensäure aus der Luft anziehende und Metalloxyde fällende Flüssigkeit, welche sich selbst in Gegenwart von Natronlauge stundenlang ohne Zersetzung im Sieden erhalten und schliesslich zu einem Syrup eindampfen lässt. Diese Flüssigkeit enthält offenbar die freie Base $C_{20}(CH_3)_5H_6N.(CH_3.HO)_3$. Mit Jodwasserstoffsäure liefert sie wieder das Jodid, mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid das beschriebene Platinsalz.

Die Oxydation des Jodids der Base erfolgt nur schwierig, am schnellsten und besten noch, wenn man es an der Luft auf 120^0 erhitzt. Der Rückstand löst sich mit prachtvoller violetter Farbe in Alkohol

auf. Versucht man den atmosphärischen Sauerstoff durch Oxydationsmittel, selbst schwächere, wie Platinchlorid, Silberoxyd, Bleihyperoxyd, zu ersetzen, so geht die Wirkung weiter; es entsteht vorübergehend eine schöne grüne Farbe, welche aber bald gelb wird.

Versetzt man eine concentrirte Auflösung des grünen Jodhydrates in Wasser oder Alkohol mit Kali- oder Natronlauge, oder mit Ammoniak, so erhält man einen Niederschlag, der sich schnell zu einer harzigen Masse zusammenballt. Auf Zusatz von viel Wasser löst sich dieser Niederschlag wieder vollkommen zu einer anfangs schieferblauen, später farblos werdenden Flüssigkeit. Auf Zusatz von Essigsäure färbt sich dieselbe wieder grün. Lösungen dieser Art hatten beinahe ein Jahr lang gestanden; die Ammoniaklösung färbte sich selbst nach so langer Zeit noch wieder grün, die Natronlösung dagegen zeigte eine violette Färbung, offenbar eine Zersetzung andeutend. Werden die beiden violetten Jodverbindungen in Alkohol gelöst (in Wasser sind dieselben nahezu unlöslich) und mit kaustischen Alkalien versetzt, so entfärben sich auch diese Verbindungen. Auf Zusatz von Wasser trüben sich die Lösnngen, indem die Basen, welche, wie ihre Jodverbindungen, in Wasser unlöslich sind, als weisse Fällungen niedergeschlagen werden.

Die Verf. haben bis jetzt nur die Base des Grüns einer etwas genaueren Prüfung unterworfen. Die durch starke Natronlauge ausgeschiedene Harzmasse wird nach kurzer Frist hart und porös. Sie lässt sich alsdann zu einem rothbraunen Pulver zerreiben, dem man auf einem Asbestfilter mittels Natronlauge alles Jod entziehen kann. Auch aus dem Picrat lässt sich die Base gewinnen. Man löst das in reinem Alkohol ausserordentlich schwerlösliche Salz in ammoniakalischem Alkohol, in dem es sich leicht, offenbar unter Zersetzung, mit gelber Farbe löst. Versetzt man diese Lösung mit starker Natronlauge, so schlägt sich diese Base ebenfalls nieder. Die so gewonnene Grünbase hat zur Darstellung des im Vorhergehenden erwähnten Grün-Acetats und Grün-Nitrats gedient.

Die Reihe der durch Methylirung aus dem Rosanilin entstehenden Verbindungen ist durch diese Arbeit um ein Wesentliches erweitert worden. Dem jodwasserstoffsauren Rosanilin entstammen Methylabkömmlinge:

Jodhydrat	des	Rosanilins	$C_{20}H_{19}N_3, HJ$
„	„	Methylrosanilins	$C_{20}H_{18}.CH_3N_3.HJ$
„	„	Dimethylrosanilins	$C_{20}H_{17}(CH_3)_2N_3.HJ$
„	„	Trimethylrosanilins	$C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3.HJ$
Jodmethylat	„	„	$C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3.CH_3J$
Dijodmethylat	„	„	$C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3.(CH_3J)_2$
Trijodmethylat	„	„	$C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3.(CH_3J)_3$
„	„	Pentamethylleucanilins	$C_{20}H_{16}(CH_3)_5N_3.(CH_3J)_3$

Die Verf. bemerken, dass die entsprechenden Aethylverbindungen des Rosanilins weniger leicht entstehen, schlechter krystallisiren und das Grün gelblich ist.

Notiz über die Bildungsweise der Glycolamidsäuren.

Von J. Ziegler.

Da ich durch Kochen einer concentrirten Lösung von Glycocoll und Monochloressigsäure salzsaure Diglycolamidsäure, aus der letzteren und Monochloressigsäure salzsaure Triglycolamidsäure erhielt, hingegen unter denselben Umständen aus Glycolsäure und Ammoniak weder Glycocoll, noch Di- und Triglycolamidsäure, so scheint es mir keinem Zweifel mehr zu unterliegen, dass bei der Darstellung dieser Säuren aus Ammoniak und Monochloressigsäure, eine nach und aus der anderen gebildet wird, indem immer ein direct an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom mit dem Chlor der Monochloressigsäure sich vereinigend den Rest der letzteren an seine Stelle treten lässt.

Frankfurt a. M., im August 1869.

Neue Bildungsweise des α Triphenylguanidins.

Von V. Merz und W. Weith.

Gleiche Mol. Anilin, Carbanilid und $^1/_3$ Mol. dreifach Chlorphosphor erstarren beim Mischen. Die Masse schmilzt gegen 140°, schäumt auf und geht in einen basischen Körper, in Salzsäure und phosphorige Säure über (Carbanilid und Anilin für sich zeigen auch bei 180 bis 190° keine Wechselwirkung). Durch mehrstündiges Erhitzen wurde die Umwandlung vollständig gemacht. Die isolirte Base (Ausziehen mit Weingeist, Eingiessen in Wasser, Fällen des Filtrats mit Ammoniak u. s. w.) war das symetrische Triphenylguanidin. Dieselben Eigenschaften; Schmelzpunct 142—143°; Metallgehalt der Platinverbindung 19,85, ber. 20,01 Proc. Auch gab der Körper genau gleiche Farbenreactionen wie das α Guanidin (diese Zeitschr. N. F. 5, 591).

Offenbar entsteht die α Verbindung nach der Gleichung:

$$3\begin{array}{l} N<^{C_6H_5}_{H} \\ | \\ CO \\ | \\ N<^{H}_{C_6H_5} \end{array} + 3\,C_6H_5.NH_2 + PCl_3 = 3\begin{array}{l} N<^{C_6H_5}_{H} \\ | \\ C = NC_6H_5 \\ | \\ N<^{H}_{C_6H_5} \end{array} + 3HCl + H_3PO_3$$

Die Ausbeute an Base ist reichlich. 100 Thl. Carbanilid gaben im Mittel zweier Versuche 112, ber. 135,3 Thl. Base.

Carbanilid, Toluidin und dreifach Chlorphosphor liefern eine in farblosen Nadeln krystallisirende Base — offenbar Tolyldiphenylguanidin, das Triamin, welches vor Kurzem schon auf anderm Wege erhalten wurde. (Hofmann, Deut. ch. Ges. 2, 459 oder diese Zeitschr. N. F. 5, 671.)

Das Dichtungsvermögen des dreifach Chlorphosphors, welches bereits Hofmann (diese Zeitschr. N. F. 2, 161) bei Darstellung von Aethenyldiphenyldiamin und Homologen benutzt hat, dürfte mehrseitig zu verwerthen sein. Wir werden Alkohole und Acetone in die Reaction einzuführen versuchen; vielleicht gelingt auch durch Vermittlung von Metallen die directe Verkettung desoxydirter Moleculareste.

Zürich, im October 1869.
Universitätslaboratorium.

Studien über die Aether des Propylalkohols. Von Is. Pierre und Ed. Puchot. — 1. *Propyljodür.* Wurde auf die gewöhnliche Weise durch allmäliges Eintragen von 18 Grm. Phosphor in ein Gemisch von 100 Grm. Propylalkohol und 185 Grm. Jod dargestellt. Farblose Flüssigkeit von süsslichem, etwas zwiebelartigem Geruch. Siedepunct constant zwischen 104,25 und 104,5°. Beim Aufbewahren an der Luft oder in schlecht verschlossenen oder nicht ganz damit angefüllten Flaschen färbt es sich roth. Spec. Gewicht bei 0° = 1,784, bei 9° = 1,767, bei 52° = 1,683, bei 75,3° = 1,637.

2. *Valeriansäure-Propyläther.* Zu einem Gemisch von 1 Thl. Alkohol und 2½ Th. trocknem valeriansauren Kalium wurden nach und nach in kleinen Portionen unter beständigem Schütteln 1½ Th. Schwefelsäure gesetzt. Das durch fractionirte Destillation gereinigte Product siedet constant bei 157° unter 761 Mm. Druck. Spec. Gewicht bei 0° = 0,887, bei 50,8° = 0,8395, bei 100,15° = 0,7915, bei 113,7° = 0,776.

3. *Buttersäure-Propyläther.* Wurde wie der vorige Aether aus 378 Grm. trocknem buttersaurem Kalium, 180 Grm. Propylalkohol und 295 Grm. Schwefelsäure dargestellt. Der reine Aether riecht sehr angenehm an gewisse Früchte und Pfeffermünze erinnernd. Siedep. 137,25° unter 765 Mm. Druck. Spec. Gewicht bei 0° = 0,888, bei 47,25° = 0,841, bei 100,25° = 0,785, bei 128,75° = 0,753.

4. *Propionsäure-Propyläther.* Ist schon früher beschrieben (s. diese Zeitschr. N. F. 5, 628).

5. *Essigsäure-Propyläther.* Wurde aus 200 Grm. Propylalkohol, 400 Grm. trocknem essigsaurem Natrium und 460 Grm. Schwefelsäure dargestellt. Farblose, sehr angenehm, aber betäubend riechende, bei 103° siedende Flüssigkeit. Spec. Gewicht bei 0° = 0,910, bei 42,5° = 0,8635, bei 84,6° = 0,8137.

6. *Ameisensäure-Propyläther.* Zur Darstellung wurden angewandt: 240 Grm. Propylalkohol, 275 Grm. fast trocknes ameisensaures Natrium und 320 Grm. Schwefelsäure. Farblose Flüssigkeit von ziemlich angenehmem, an gewisse Birnensorten erinnerndem, in concentrirterem Zustande weniger angenehmem Geruch. Siedep. 82,5—83°. Spec. Gewicht bei 0° = 0,9197, bei 38,5 = 0,877, bei 72,5 = 0,836.

Die Verf. haben ferner einige Aether der Propionsäure untersucht.

Propionsäure-Butyläther. Zur Darstellung desselben wurden angewandt: 200 Grm. Butylalkohol, 300 Grm. trocknes propionsaures Kalium und 275 Grm. Schwefelsäure. Farblose Flüssigkeit, die dem Buttersäure-Propyläther sehr ähnlich riecht. Siedep. 135,7° unter 764 Mm. Druck. Spec. Gew. bei 0° = 0,8934, bei 49,2° = 0,8445, bei 100,15° = 0,7903, bei 116,5° = 0,7705.

Propionsäure-Aethyläther. Angewandt: 448 Grm. getrocknetes propionsaures Kali, 200 Grm. 95gräd. Alkohol, 440 Grm. Schwefelsäure. Der Aether siedet unter gewöhnlichem Druck fast genau bei 100°. Sein sehr

angenehmer, aber betäubender Geruch erinnert an den des Essigäthers. Spec. Gewicht bei 0° = 0,9137, bei 45,1° = 0,863, bei 83° = 0,817.

(Compt. rend. 69, 506.)

Ueber das Bromür und Jodür des Propionyls. Von Fausto Sestini. — 1. *Propionylbromür* C_3H_5OBr. Zu 3 Mol. Propionsäure, die sich in einer mit Wasser abgekühlten Retorte befanden, wurden nach und nach 2 Mol Phosphortribromid gesetzt und nach Beendigung der Reaction abdestillirt. Das durch mehrmalige Destillation gereinigte Bromür ist eine rauchende Flüssigkeit von eigenthümlichem, an Essigsäure und etwas an Pökelfleisch erinnerndem Geruch. Spec. Gewicht = 1,465 bei 14°; Siedepunct 96—98°. Giebt mit Wasser unter bedeutender Wärmeentwicklung Propionsäure und Bromwasserstoffsäure.

2. *Propionyljodür* C_3H_5OJ. Zu einem Gemisch von 11,1 Th. Propionsäure und 1,6 Th. trocknem Phosphor wurden in kleinen Portionen 19,6 Th. Jod gesetzt und das Gemisch von Zeit zu Zeit umgeschüttelt und abgekühlt. Bei der Destillation ging zuerst Jodwasserstoffsäure, dann eine schwärzliche, rauchende Flüssigkeit über, welche über Phosphor rectificirt wurde. Das zwischen 125 und 135° aufgefangene, etwas gefärbte Destillat wurde durch Schütteln mit Quecksilber in kurzer Zeit entfärbt. Dabei ging das Metall unter Zersetzung eines Theiles des Jodürs in Lösung und beim Verdunsten der Lösung unter Luftabschluss bildete sich ein gelblicher, dem Anschein nach krystallinischer Körper, der in Berührung mit Wasser rothes Quecksilberjodid lieferte. Das Propionyljodür siedet zwischen 127 und 128°, es ist viel schwerer als Wasser und wird davon sofort zersetzt. Die Analyse zeigte, dass das so erhaltene Jodür noch mit Propionsäure verunreinigt war.

(Bull. soc. chim. 11, 468.)

Beiträge aus dem Massachusetts-Institute of Technology. — 1. *Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen und Erzen.* Von A. H. Pearson. — Der Verf. übergiesst die Substanz, welche nicht flüchtig sein darf, in einer Porzellanschaale mit starker Salpetersäure (39° B.), fügt chlorsaures Kali hinzu, bedeckt die Schaale mit einem rechtwinklig umgebogenen Trichter, erhitzt und fügt von Zeit zu Zeit noch chlorsaures Kali hinzu. Die Dauer der Einwirkung hängt von der Natur der Substanz ab. Zur vollständigen Oxydation von 1 Grm. Sulfocyankalium sind nur 5—10 Minuten, zur Oxydation von 1 Grm. Schwefel dagegen ³/₄—1 Stunde erforderlich. Diese Methode wurde angewandt zur Bestimmung des Schwefels im Sulfocyankalium, im vulcanisirten Kautschuck und in verschiedenen Sorten von Anthracit und bituminösen Kohlen, in schwefelhaltigen Eisen- und Kupfererzen und im Schwefelquecksilber. Die gebildete Schwefelsäure wurde in allen Fällen als $BaSO_4$ bestimmt und um das Mitfallen von $Ba(NO_3)_2$ möglichst zu verhindern, die Flüssigkeit nach Beendigung der Oxydation auf ein kleines Volumen verdunstet, dann Salzsäure hinzugesetzt und zur Trockne gebracht.

2. *Bestimmung von Chrom als chromsaurer Baryt.* Von A. H. Pearson. — Nach den Versuchen von Prof. Storer wird das Chromoxyd von einem Gemisch von Salpetersäure und chlorsaurem Kali leicht und in wenig Augenblicken in Chromsäure verwandelt. Selbst Chromeisenstein und stark geglühtes Chromoxyd werden auf diese Weise rascher vollständig oxydirt als durch den gewöhnlich üblichen Schmelzprozess. Die Chromsäure lässt sich dann rasch und genau in Form von chromsaurem Baryt bestimmen, nur muss der Niederschlag, anstatt mit Wasser, mit essigsaurem Ammoniak oder irgend einem anderen Salz, in welchem er unlöslich ist, ausgewaschen werden. Zur Oxydation von 0,102 sehr stark geglühtem Chromoxyd war eine halbe Stunde erforderlich. Die saure Lösung wurde darauf mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak neutralisirt und mit Essigsäure wieder schwach angesäuert. Nach dem Erkalten wurde ein kleiner Ueberschuss von Chlorbaryum

zugesetzt, die Flüssigkeit 10—12 Stunden stehen gelassen, dann der Niederschlag durch Decantation mit einer kalten Lösung von essigsaurem Ammoniak gewaschen, auf ein Filtrum gebracht, mit Wasser nachgespült, getrocknet und im Tiegel erhitzt. So wurden 0,336 Grm chromsaurer Baryt erhalten, was 68,31 Proc. Chrom entspricht, während die Theorie 68,62 Proc. verlangt. Eine Reihe anderer Bestimmungen bei Gegenwart von Magnesia und Thonerde gaben gleichfalls scharfe Resultate.

3. *Approximative Bestimmung der Löslichkeit von salpetersaurem Baryt, Chlorbaryum, überchlorsaurem und chlorsaurem Kali in verschiedenen Salzlösungen.* Von A. H. Pearson.

	I. *Bei gewöhnlicher Temperatur.* Zahl der Cc., erforderlich um zu lösen 1 Grm.:				*Bei* 100°.	
Lösungsmittel.	$Ba(NO_3)_2$	$BaCl_2$	$KClO_4$	$KClO_3$	$Ba(NO_3)_2$	$KClO_4$
Wasser	13,33	4,00	22,0	29,50	4,67	4,00
Ammoniak (stark)[1] .	14,67	5,00	29,6	35,50	5,67	—
„ (schwach)[2]	16,50	5.33	30,4	39,00	—	—
Salpetersäure (verd.)[3]	unlöslich	—	22,4	30,50	—	5.00
Salzsäure (verd.)[4] . .	28,00	5,33	30,4	33,00	—	—
Essigsäure[5]	29,00	8,00	45,2	48,00	—	—
Salmiak[6]	13,67	6,00	25,6	31,50	4,67	6,00
Salpeters. Ammoniak[7]	24,00	—	16,0	18,00	—	4,00
Essigs. Ammoniak[7] .	17,33	6,00	24,4	34,00	4,33	6,00
Essigs. Natron[8] . .	14,67	6,67	25,6	32,50	5,33	7,00
Essigs. Kupfer[9] . .	17,33	6,33	29,2	31,50	6,00	7,00
Rohrzucker[6] . . .	—	—	27,2	33,50	—	—
Traubenzucker[6] . .	18,67	5,67	36,8	36,50	—	—

1) Gewöhliches wässeriges Ammoniak. 2) Mischung von 1 Vol. starkem Ammoniak mit 3 Vol. Wasser. 3) 1 Vol. conc. Säure (39° B.) und 5 Vol. Wasser. 4) 1 Vol. gewöhnliche conc. Säure und 4 Vol. Wasser. 5) 1 Vol. käuflicher Säure und 1 Vol. Wasser. 6) 1 Th. gelöst in 10 Th. Wasser. 7) Schwaches Ammoniak neutralisirt mit Essigsäure von der angegebenen Stärke. 8) Käufliche Essigsäure mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit 4 Vol. Wasser verdünnt. 9) Bereitet nach den Angaben von Stolba (Zeitschr. anal. Ch. 2, 390).

4. *Arsenverbindungen.* — Sowohl metallisches Arsen, wie arsenige Säure werden von chlorsaurem Kali und Salpetersäure leicht in Arsensäure verwandelt, welche dann sehr bequem als arsensaure Ammon-Magnesia bestimmt werden kann.

(Sill. Am. J. [2] 48, 190.)

Ueber die Anwendung von phosphorsaurem Natron zur Entfernung des Mangans bei der volumetrischen Analyse von Zinkmineralien. Von A. Renard. — Die vom Verf. früher (diese Zeitschr. N. F. 4, 702) beschriebene Methode zur volumetrischen Bestimmung des Zinks giebt ebenso wenig, wie die Methode von Schaffner genaue Resultate, wenn viel Mangan vorhanden ist, weil das Mangan durch Ammoniak nur theilweise gefällt wird. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, fügt der Verf. zu der ammoniakalischen Lösung etwas phosphorsaures Natron und filtrirt das gefällte phosphorsaure Ammoniak-Mangan ab. Das Mangan wird so vollständig entfernt und das Filtrat giebt, wenn kein Zink vorhanden ist, mit Blutlaugensalz nicht die geringste Trübung. Bei einem Controlversuch, bei welchem die salzsaure Lösung von 1 Grm. Zink mit 0,6 Grm. Manganchlorür versetzt war, wurden mit Anwendung von phosphorsaurem Natron 0,998 Grm. Zink, ohne Anwendung desselben dagegen 1,036 Grm. Zink gefunden. (Bull. soc chim. 11, 473.)

Ueber lösliches durch Erhitzen nicht coagulirbares Albumin. Von Denis Monnier. — Hühnereiweiss, mit dem gleichen Vol. Wasser ge-

schlagen und durch feines Leinen gegeben, wurde in 3 Portionen getheilt. Portion I wurde in flachen Gefässen an der Sonne verdunstet, Portion II rasch im Trockenschrank im zerstreuten Licht, Portion III wurde 6 Tage (im Monat März) in einem offenen Gefäss im zerstreuten Licht stehen gelassen und dann im Trockenschrank verdunstet. Alle 3 Rückstände lösten sich nachher in Wasser auf. Die Lösung von I und III wurde durch Erhitzen nicht mehr coagulirt, wohl aber die von II. Essigsäure, Ameisensäure, Weinsäure und Citronensäure erzeugen in der Lösung des nicht coagulirbaren Albumins keinen Niederschlag, aber ertheilen derselben die Eigenschaft beim Erhitzen genau so wie frisches Eiweiss coagulirt zu werden. Wird eine Lösung von nicht coagulirbarem Eiweiss ohne Säurezusatz im Wasserbade erhitzt, so bleibt sie bei mässiger Concentration flüssig, in sehr concentrirtem Zustande aber erstarrt sie zu einer durchsichtigen, in Wasser löslichen Gallerte. Diese einmal erhitzte Lösung behält die Eigenschaft in der Kälte von verdünnter Essigsäure gefällt zu werden, und wenn der Niederschlag nochmals erhitzt wird, wird er dem coagulirten Eiweiss vollkommen ähnlich. Wird Essigsäure von mittlerer Concentration zu einer Lösung von coagulirbarem Albumin gesetzt, so verliert diese die Eigenschaft in der Hitze zu coaguliren und unterwirft man die erkaltete Lösung der Dialyse, so bleibt das Albumin in unlöslichem Zustande auf der Membran zurück. Diese und andere Versuche führen den Verf. zu der Annahme, dass es überhaupt nur ein einziges lösliches und durch Erhitzen nicht coagulirbares Albumin gebe und dass in dem Hühnereiweiss oder dem nach den bekannten Methoden bereiteten reinen Eiweiss, das nicht coagulirbare Albumin die Rolle einer schwachen Base spiele, welche im ersten Falle an eine bis jetzt unbekannte Säure, im letzteren Falle an Essigsäure gebunden sei. Die Coagulation des Albumins beim Erwärmen wäre dann nur eine Eigenschaft dieser Verbindungen. (Bull. soc. chim. 11, 470.)

Ueber einige von Reindel beschriebene neue Ferro- und Ferricyanüre. Von G. Wyrouboff. — In den Abhandlungen von Reindel (diese Zeitschr. N. F 3, 288; 4, 92, 601) finden sich eine grosse Menge Irrthümer, die hauptsächlich daher rühren, dass Reindel sich nicht die Mühe gegeben hat, die von ihm dargestellten Verbindungen vollständig zu analysiren und dass die von ihm ausgeführten Berechnungen sämmtlich falsch sind. R. giebt an, dass das Hatchettbraun nach der Formel $CfyCu_3K$ zusammengesetzt sein müsse, weil er mit Natronhydrat daraus ein Salz $CfyNa_3K$ erhalten habe. Dieses ist jedenfalls nicht allgemein richtig, wenigstens hat der Verf. bei Anwendung von Kupferchlorid ein vollständig kalifreies Ferrocyankupfer erhalten. Das Salz $CfyCu_3K$ konnte nur durch Fällung bei Gegenwart eines sehr grossen Ueberschusses von Ferrocyankalium erhalten werden. Gleichfalls unrichtig ist die Angabe von Reindel, dass das Salz $CfyNa_3K$ mit 9 Mol. Wasser, anstatt wie das analoge Salz $CfyNa_4$, mit dem es übrigens auch isomorph ist, mit 12 Mol. Wasser krystallisire. Reindel beschreibt ferner ein neues Ferricyanür $CfyNa_2K$, welches man nach ihm erhält, wenn man 1 Mol. rothes Blutlaugensalz und 3 Mol. salpetersaures Natron zusammenkrystallisiren lässt. Der Verf. hat diesen Versuch genau in der vorgeschriebenen Weise wiederholt und auch in der That sehr schöne Krystalle erhalten, aber diesen kommt nicht die von Reindel aufgestellte Formel, sondern die Formel $CfyK_2Na$ zu. Schliesslich macht der Verf. noch darauf aufmerksam, dass die Reduction von Ferricyanür zu Ferrocyanür durch Schwefelwasserstoff, über deren Einfachheit Reindel erstaunt ist, schon vor mehr als 20 Jahren von Williamson (Ann. Ch. Pharm. 57, 237) beschrieben und auch in Gmelin's Handbuch (Bd. 4, p. 379) aufgeführt sei. (Bull. soc. chim. 12, 98.)

Untersuchungen über die Natur der Gährungsproducte des Glycerins. Von A. Béchamp. — Nach Redtenbacher verwandelt sich

das Glycerin unter Einwirkung von Bierhefe in Propionsäure; Berthelot dagegen hat gezeigt, dass es in Berührung mit Kreide und thierischen Substanzen Alkohol liefert. Nach des Verf.'s Versuchen ist der Vorgang viel complicirter. 250 Grm. gereinigtes Glycerin wurden mit 125 Grm. Kreide von Sens, 30 Grm. gehacktes, gewaschenes frisches und feuchtes Hammelfleisch und 3000 Cc. Wasser zusammengebracht und bei einer Temperatur von 35—40° 8 Monate sich selbst überlassen. Bei mehreren derartigen Operationen bestanden die Zersetzungsproducte von ungefähr 450 Grm. Glycerin aus 148 Grm. absolutem Alkohol, gemischt mit höheren Alkoholen, 8 Grm. Essigsäure, 32 Grm. Säure von 138—144° Siedepunct (Propionsäure), 53 Grm Säure von 158—165° Siedepunct (Buttersäure), 21 Grm. Säure von 175—182° Siedepunct (Valeriansäure) und 18 Grm. Säure von 200—220° (Capronsäure). Auf die Natur der Säuren wurde nur aus ihrem Siedepunct geschlossen. Der Verf. will sie später mit den bekannten Säuren vergleichen. Die bei der Gährung auftretenden Gase enthielten keinen Kohlenwasserstoff, sondern bestanden nur aus Kohlensäure, Wasserstoff und Stickgas. (Compt. rend. 69, 669.)

Ueber die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Mineralwassern mittelst Jodlösung. Von G. C. Wittstein. — Verf. macht darauf aufmerksam, dass bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Wässern bisher zwei Fehlerquellen fast ganz übersehen wären. Die eine Quelle von Fehlern liegt in dem Gehalte der Wässer an Bicarbonaten und diese kann nach dem jetzigen Stande der chemischen Analyse nicht vermieden werden. Dagegen die Fehler, welche durch einen Gehalt des Wassers an Hyposulfiten bedingt sind, kann man in der Weise beseitigen, dass man die Menge Jod, welche das unterschwefligsaure Salz verlangt und die man durch Bestimmung des Hyposulfits durch Silbernitrat bestimmt, von der gesammten verbrauchten Menge Jod abzieht und den Rest auf Schwefelwasserstoff berechnet. — Verf. zieht wegen dieser Fehler die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs mit einer geeigneten sauren Metalllösung z. B. von Kupferchlorid vor. (Z. analyt. Chem. 1869, 48.)

Nachweis des Phosphors durch Magnesium. Von Dr. Schönn. — Um Phosphor in anorganischen oder organischen Verbindungen nachzuweisen, mischt man die feste Substanz (bei organischen Körpern die Kohle) mit etwa dem halben Volumen Magnesiumpulver (Magnesiumfeilspähne) und erhitzt dieses Gemisch in einem an einem Ende geschlossenen Röhrchen. Ein Herausschleudern der Masse bei der Reaction verhütet man durch Klopfen auf die Röhre. Bei dem Erhitzen phosphorescirt das Gemisch im Dunkeln, die Wände des Röhrchens überziehen sich mit rothem Phosphor, die Hauptmenge des Phosphors bildet Phosphormagnesium. Lässt man nach dem Erkalten auf den Inhalt der Röhre Wasser einwirken, so tritt Phosphorwasserstoff mit seinen characteristischen Eigenschaften auf. — Magnesium verbindet sich nicht, wie die Alkalimetalle mit dem Schwefel der Verbindungen, man kann, nachdem man durch Magnesium einen Phosphorgehalt nachgewiesen hat, den Rückstand mit Kalium oder Natrium auf Schwefel prüfen. (Z. analyt. Chem. 1869, 53 u. 55.)

Nachweis des Schwefels durch Kalium oder Natrium. Von Dr. Schönn. — Alle unorganischen oder organischen Schwefelverbindungen, der Schwefel mag in ihnen in ganz beliebiger Art enthalten sein, werden durch Kalium oder Natrium zersetzt unter Bildung von Schwefelalkalien. Verf. bringt den zu untersuchenden Körper fest (Flüssigkeiten müssen vorher eingedampft werden) in ein an einem Ende geschlossenes dünnwandiges Röhrchen, legt ein Stückchen Metall darauf und bedeckt dieses wieder mit der trockenen Substanz. Durch Erhitzen des Röhrchens wird die Reaction herbeigeführt. Nach dem Erkalten bringt man den Inhalt der Glasröhre in

angesäuertes Wasser und beobachtet dabei die Entwicklung von Schwefelwasserstoff oder man bringt das entstandene Schwefelmetall in eine Lösung von Nitroprussidnatrium und erkennt an der Purpurfarbe das Vorhandensein des Schwefels. — Verf. macht darauf aufmerksam, dass diese Methode der Schwefelnachweisung sich auch noch dadurch empfiehlt, dass man bei reducirenden Wirkung der Alkalimetalle zugleich viele andere Körper erkennen kann. So z. B. Arsen an Knoblauchgeruch, Chromsäure an der Grünfärbung, Mangan an der Bildung von Mangansäure u. s. w.

(Z. analyt. Chem. 1869, 51 u. 52.)

Ueber eine neue krystallisirte Legirung von Zink und Calcium. Von G. vom Rath. — Als Dr. Blänk nach Caron's Methode Verbindungen von Zink und Calcium darstellte, wobei er einen grossen Ueberschuss von Zink anwandte, erhielt er als Schmelzproduct eine eigenthümliche krystallinische Masse, welche auf 95,13 Proc Zink 4,87 Proc. Calcium enthielt, der also die Formel $Zn_{12}Ca$ zukommt. Die Form dieser Krystalle war die von stumpfen Quadratoctaëdern. Wasser zersetzt diese Legirung, ihr spec. Gewicht musste deshalb unter Steinöl bestimmt werden. Dieses betrug 6,369—6,3726. Da das Calcium mit dem Zink isomorph ist, so nimmt Verf. an, dass die Krystallform dieser Legirung auch die des reinen Zinks wäre. Danach wäre also das Zink trimorph. Es ist hexagonal im reinen Zustande, regulär in seinen Verbindungen mit Kupfer und Natrium und endlich quadratisch in der oben beschriebenen Legirung.

(Pogg. Ann. 136, 434.)

Ueber Pugh's Methode zur Salpetersäurebestimmung. Von R. Schenk und E. Th. Chapman. — Pugh hat früher vorgeschlagen die Salpetersäure in der Weise zu bestimmen, dass man die zu untersuchenden Substanzen in salzsaurer Lösung mit Zinnchlorür digeriren sollte. Man kann nachher entweder das entstandene Ammoniak nach Zusatz von Aetzkali abdestilliren oder auch durch Titration mit saurem chromsaurem Kali, Jodkalium und Stärke bestimmen, wie viel Zinnchlorid durch die vorhandene Salpetersäure gebildet ist. Die Verf. haben diese Methode mehrfach geprüft und haben gefunden, dass sie gute Resultate giebt, wenn man die Salpetersäure in einer Lösung zu bestimmen hat, welche frei ist von organischen stickstoffhaltigen Körpern. Immer muss man aber die Menge des entstandenen Ammoniaks durch Destillation bestimmen, die Ueberführung des Zinnchlorürs in Zinnchlorid geschieht in salzsaurer Lösung auch durch viele nicht stickstoffhaltige organische Substanzen. Bei Gegenwart von stickstoffhaltigen organischen Körpern, also z. B. in Brunnenwassern u. s. w. ist die Methode von Pugh vollständig unbrauchbar.

(Z. analyt. Chem. 1869, 372.)

Ueber Schwefelsäure-Chlorid. Von Stephen Williams. — Wenn man bei der Darstellung des Chlorids $SO_2\begin{cases}Cl\\HO\end{cases}$ nach dem Verfahren von Williamson einen Ueberschuss von Schwefelsäure anwendet, erhält man nur wenig Chlorid. Sobald dieses abdestillirt ist, geht Schwefelsäure-Anhydrid über und später bei erhöhter Temperatur setzen sich im Hals der Retorte sehr gut ausgebildete tafelförmige Krystalle ab, die sehr wahrscheinlich ein bestimmtes Hydrat der Schwefelsäure sind. Nachher destillirt Schwefelsäure über und es bleibt Metaphosphorsäure zurück. In keinem dieser Destillate war nach dem Zusatz von Wasser Phosphorsäure enthalten. Daraus folgt, dass das zuerst gebildete Phosphoroxychlorid weiter auf die Schwefelsäure eingewirkt hat, was durch die zwei Gleichungen

$$POCl_3 + H_2SO_4 = PO_2Cl + HCl + HClSO_3$$
und $$PO_2Cl + H_2SO_4 = HPO_3 + HClSO_3$$

ausgedrückt werden kann. Die grösste Ausbeute an Chlorid erzielt man, wenn man 3 Mol. Schwefelsäure hinzusetzt um sicher zu sein, dass die Zersetzung des Oxychlorides eine vollständige ist. Die ganze Reaction kann dann durch die Gleichung

$$3 H_2SO_4 + PCl_5 = 2 HCl + HPO_3 + 3 HClSO_3$$

ausgedrückt werden. Wird ein sehr grosser Ueberschuss von Schwefelsäure angewandt, so erhält man kein Chlorid, sondern Salzsäure in grosser Menge und Schwefelsäure-Anhydrid, weil bei der Einwirkung des Chlorids auf Schwefelsäure Nordhäuser Schwefelsäure entsteht:

$$HClSO_3 + H_2SO_4 = HCl + H_2SO_4.SO_3 .$$

Eine Dampfdichte-Bestimmung des Chlorids nach Dumas' Methode bei 216° ergab diese = 32,857, welche Zahl $3^1/_2$ Vol. entspricht. Dieses Resultat macht es sehr wahrscheinlich, dass das Chlorid in Dampfzustand nicht existirt, sondern in Salzsäure und Schwefelsäure-Anhydrid zerfällt. Verschiedene Versuche, um dieses durch Diffusion des Dampfes noch schärfer zu beweisen, blieben erfolglos. (Chem. Soc. J. 7, 304.)

Beitrag zur Kenntniss der Gallen- und Harnpigmente. Von Dr. M. Jaffe. — 1. Der bekannten Farbenreaction, welche bei der Einwirkung unreiner Salpetersäure auf Gallenpigmente entsteht, entsprechen characteristische Veränderungen des Spectrums. Die Lösung der blauen Modification zeigt im Spectrum ein breites Absorptionsband zwischen den Fraunhofer'schen Linien C und D, das sich bei Verdünnung in 2 Streifen (α u. β) zerlegt, die durch einen hellen, nahe bei D liegenden Streifen getrennt sind. Zwisch den Linien b und F zeigt sich noch ein anderer Absorptionsstreif γ. Bei fortschreitender Einwirkung der Salpetersäure verschwinden allmälig die Streifen α und β, γ tritt deutlicher hervor, bis zuletzt, wenn die Lösung die rothe Modification enthält, auch γ verschwindet.

2. Um das blaue Pigment zu isoliren, behandelt der Verf. eine alkoholische Lösung von Biliverdin oder eine ammoniakalische, mit Weingeist versetzte Lösung von Bilirubin mit einem Gemisch von rauchender und concentrirter Salpetersäure, bis eine Probe die Absorptionsstreifen α und β zeigt. Dann wird die Lösung mit Chloroform versetzt und mit Wasser geschüttelt. Das Chloroform nimmt den Farbstoff auf, das Wasser wird entfernt, die Chloroformschicht von Biliverdin abfiltrirt, zur Trockne verdunstet und der Rückstand durch wiederholtes Auflösen in Chloroform gereinigt. Die so erhaltene Substanz ist dunkelviolett, unlöslich in Wasser, leicht löslich mit violetter Farbe in Alkohol, Aether und Chloroform. Alkalien lösen das Pigment braun-violett, Säuren schön blau. Die neutralen und alkalischen Lösungen zeigen keine Absorptionsstreifen, die geringste Spur einer Säure aber bringt die Streifen α, β und γ hervor. — In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz dunkelgrün, auf Zusatz von Wasser scheiden sich grüne Flocken ab; filtrirt man von diesen ab, so bekommt man ein im auffallenden Lichte blaues, im durchfallenden Lichte violettes Filtrat, das mit kohlensaurem Natron versetzt braun gefärbt wird und sich auf Zusatz von Traubenzucker nicht entfärbt, also nicht mit Indigo verwechselt werden kann. — Ist die Wirkung der Salpetersäure bei der Darstellung der blauen Substanz zu weit getrieben, so sind die sauren Lösungen violett gefärbt. Schüttelt man dann die schwefelsaure Lösung mit Aether, so wird dieser roth gefärbt, während die saure Flüssigkeit wieder blau wird. — Das dem Absorptionsstreifen γ entsprechende Pigment erhält man genau nach obiger Vorschrift, nur muss dann die Wirkung der Salpetersäure so weit getrieben werden, dass die Streifen α und β ganz verschwinden. Die so erhaltene Substanz ist braun-roth, sie ist in Alkohol, Aether und Chloroform mit schön rubinrother Farbe löslich. Diese Farbe ändert sich nicht durch Zusatz von Alkalien oder Säuren. Nur die saure Lösung zeigt den Streifen γ.

3. Zieht man Menschen- oder Hundegalle mit Salzsäure aus, so bekommt

man eine rothe Lösung, welche den Absorptionsstreifen γ sehr scharf zeigt. Auf Zusatz von Alkali, am schwächsten nach Zufügen von Ammoniak zeigt sich eine Gelbfärbung der Lösung, welche nun einen Absorptionstreif δ, auch zwischen den Fraunhofer'schen Linien C und F, aber näher an C zeigt. Chloroform entzieht der sauren Lösung den Farbstoff und beim Verdunsten hinterbleibt ein rother Rückstand, der in Wasser, Alkohol und Chloroform löslich ist und aus der wässerigen Lösung durch Bleiacetat oder Chlorcalcium gefällt wird.

4. Ein Farbstoff im normalen Harn zeigt genau das Verhalten des unter 3 beschriebenen Pigments. Menschlicher Urin zeigt schon für sich, wenn er mit Bleiacetat gefällt, und der Niederschlag mit Schwefelsäure oder Oxalsäure zersetzt wird, diese saure Lösung und den Absorptionsstreifen γ, der bei Zusatz von Natronlauge in den Streifen δ übergeht. Sehr scharf zeigen sich diese Erscheinungen an concentrirtem Harn, wie ihn Fieberkranke absondern. Dieser im Harn enthaltene Farbstoff ist sehr beständig, selbst in gefärbtem Harn kann man mit Hülfe des Spectralapparates dieses Pigment noch erkennen. (J. pract. Chem. 104, 401.)

Ueber ein neues Schiesspulver. Von Brugère. — Ein Schiesspulver, welches in mancher Hinsicht Vorzüge vor dem gewöhnlichen besitzt, erhält man durch Mischen von 54 Th. pikrinsaurem Ammoniak und 46 Th. Salpeter. Bei der Verbrennung dieses Pulvers wird die ganze Kohle verbrannt und der Rückstand besteht nur aus kohlensaurem Kali

$$C_6H_2(NO_2)_3NH_4O + 2KNO_3 = 5CO_2 + 6N + 6H + K_2CO_3.$$

Nach dieser Gleichung müssen 100 Grm. dieses Pulvers 38,86 Grm. kohlensaures Kali und 69,14 Grm., d. i. bei 0° und unter gewöhnlichem Druck 52,05 Liter gasförmiger Producte liefern. In der Praxis erhält man nur 48 Liter, aber das ist noch immer das $2^1/_2$fache von dem Gasvolumen, welches die gleiche Menge gewöhnliches Schiesspulver giebt. Nach Bunsen und Schischkoff geben 100 Grm. Schiesspulver 68,06 Grm. festen Rückstand und 31,38 Grm. = 19,094 Liter (bei 0° unter gewöhnlichem Druck) Gase. Das neue Pulver entzündet sich nur bei Annäherung eines brennenden Körpers, aber nicht durch Stoss. Bei vorsichtigem Erhitzen z. B. auf dem Sandbade erleidet es bis 150° keine Veränderung, sondern färbt sich nur orangeroth. Bei 190° fängt das pikrinsaure Ammoniak an, sich in gelben Dämpfen zu verflüchtigen und wenn man sorgfältig die Temperatur zwischen 200 und 250° hält, kann man das ganze Ammoniaksalz verflüchtigen. Bei 300° schmilzt der Salpeter und bei 310° tritt die Explosion ein. Mit Wasser längere Zeit in Berührung setzt es sich in pikrinsaures Kali und salpetersaures Ammoniak um.

Der Preis dieses Pulvers stellt sich für den gleichen Effect nicht viel höher als der des Schiesspulvers.

Durch Mischen von 25 Grm pikrinsaurem Ammoniak, 67 Grm. salpetersaurem Baryt und 8 Th. Schwefel erhält man ein sehr langsam mit heller Flamme und grünem Reflex verbrennendes Pulver, welches sich zu bengalischem Feuer sehr gut eignet. Es giebt wenig Rauch und verbrennt ohne Geruch. (Compt. rend. 69, 716.)

Analyse eines natürlich vorkommenden kohlensauren Natrons. Von Jules Joffre. — Die analysirten Proben stammen aus dem Süden von Fezzan an der Grenze der Sahara. Dieses Mineral, welches in Afrika ein ziemlich wichtiger Handelsartikel ist, bildet dort etwa 2—3 Centimeter dicke Schichten, die aus krystallinischen, völlig weissen Massen bestehen; nur die unteren Theile sind von Spuren von Eisenoxyd gefärbt. Es ist verunreinigt mit einer kleinen Menge von Quarzsand, der durch die ganze Masse zerstreut ist. Die Analyse ergab die schon von Klapproth angegebene Zusammensetzung $2NaO\,3CO_2 + 4HO$. Als Verunreinigungen ent-

hielt das Mineral 0,53 Proc. Sand, 0,01 Proc. Eisenoxyd, 0,05 Proc. kohlensauren Kalk, 0,46 Proc. Kochsalz und 0,44 Proc. schwefelsaures Natron. (Bull. soc. chim. 12, 102.)

Ueber einige Bestandtheile der Hirschtrüffel (Elaphomyces granulatus, Fries). Von H. Ludwig. — Die Versuche des Verf. haben ergeben, dass in diesem Pilze keine Stärke und kein ächtes Dextrin, sondern statt dessen ein rechtsdrehendes Gummi enthalten ist, welches wie Arabin durch Bleiessig gefällt wird und durch kochendes Wasser der lederartigen Hülle entzogen werden kann. Ebenso wenig findet sich ächtes Inulin in den Sporen des Pilzes. Diese enthalten vielmehr einen rechtsdrehenden inulinartigen Stoff $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, den der Verf. *Myko-Inulin* oder abgekürzt *Mykinulin* nennt. Die wässerige Lösung desselben wird nicht verändert durch Jodwasser, Eisenchlorid, Eisenvitriol, Sublimat, salpetersaures Quecksilberoxydul, Bleiessig, Barytwasser, Kalkwasser, oxalsaures Ammon. Sie reagirt neutral, verhindert die Fällung des Kupferoxyds durch Natronlauge, ohne dass beim Kochen Reduction zu Kupferoxydul eintritt Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Zucker. Ausserdem wird aus der lederartigen Hülle mit kaltem Wasser neben anderen Stoffen Mannit und ein anderer Zucker, wahrscheinlich Mykose ausgezogen. (Arch. f. Pharm. [2] 139, 24.)

Ueber die Nucitanninsäure. Von Phipson. — In den Epispermen der Wallnüsse ist eine eigenthümliche Art von Gerbsäure enthalten, die der Verf. *Nucitanninsäure* oder *Nucitannin* nennt. Sie ist löslich in Wasser und Alkohol, wird gefällt durch basisch essigsaures Blei und spaltet sich beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Zucker und einen rothen Körper mit sauren Eigenschaften, löslich in Ammoniak und in Alkohol, den der Verf. Rothsäure nennt. Neben dieser Gerbsäure kommen in den Nussschalen sehr erhebliche Mengen von Ellagsäure und Gallussäure vor, welche die Reindarstellung der Nucitanninsäure sehr erschweren (Bull. soc. chim. 12. 36). Die Rothsäure ist eine braunrothe, amorphe Substanz, leicht löslich in Alkohol. Ihre alkoholische Lösung giebt keine Absorptionsstreifen im Spectrum. Ihr Bleisalz ist unlöslich in kalter Essigsäure. Bei 100° verliert sie lange Zeit Wasser. Die bei 118° getrocknete Substanz gab die Formel $C_{14}H_{12}O_7$. Das Bleisalz, ein olivenfarbiger Niederschlag, entsprach der Formel $C_{14}H_{12}PbO_8$. Das Kalksalz, ein bräunlicher, gleichfalls amorpher Niederschlag entsprach der Formel $C_{28}H_{21}CaO_{15}$. Die Alkalisalze sind löslich, das Silbersalz ist ein rehbrauner Niederschlag, der beim Trocknen dunkler wird. (Chem. News 20, 116.)

Ueber die Nichtgiftigkeit des Corallins. Von P. Guyot. — Der Verf. bestätigt die Angaben von Landrin (diese Zeitschr. N. F. 5, 532.) — Das Corallin ist selbst in grösseren Dosen nicht giftig, es kann ohne Gefahr direct mit dem Blute in Berührung gebracht werden und man kann sich desselben ganz ohne Gefahr in der Färberei bedienen. Namentlich hat der Verf. sich noch durch directe Versuche an sich selbst davon überzeugt, dass damit gefärbte seidene Socken nicht die geringste Entzündung oder irgend welche nachtheilige Wirkung ausüben. (Compt. rend. 69, 388.)

Weitere Versuche über die Atomgewichte von Cobalt und Nickel. Von W. J. Russell. — Die Atomgewichtsbestimmungen von Sommaruga (diese Zeitschr. N. F. 3, 153) und die Bemerkungen dazu von Schneider haben den Verf. veranlasst, die von ihm früher durch Reduction der Oxyde erhaltenen Atomgewichte nach einer neuen Methode zu controliren. Diese Methode besteht darin, dass eine abgewogene Menge des reinen, durch 10–15 minutenlanges Glühen in Wasserstoffstrom über der Gebläselampe von Oxyd vollständig befreiten Metalls in Salzsäure (2 Th. ClH von 1,55 spec. Gewicht und 1 Th. H_2O) gelöst, das Volumen des entwickelten Was-

serstoffs bestimmt nnd anf Gewicht reducirt wurde. Auf diese Weise ergab sich das Atomgewicht des Cobalts im Mittel von 4 sehr gut übeinstimmenden Versuchen = 29,38, das des Nickels, gleichfalls im Mittel von 4 sehr gut übereinstimmenden Versuchen = 29,35. Diese Zahlen stimmen mit den früher durch Rednction der Oxyde erhaltenen (Co = 29,37 und Ni = 29,37) vollständig überein. (Chem. Soc. J. 7, 294.)

Untersuchungen über die Constitution und die Reactionen des Tyrosins. Von J. L. W. Thudichum und J. Alfred Wanklyn. — I. *Oxydation des Tyrosins mit saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure.* Es wnrden angewandt 3 Grm. Tyrosin, weniger als 10 Grm. Schwefelsäure, 100 Cc. Wasser und 8 Grm. saures chromsaures Kali. Die Reaction war heftig, es entwickelte sich Kohlensäure, der Geruch nach Ameisensäure trat auf nnd es bildeten sich 3—4 Grm. einer nnlöslichen gelbgrünen Chromverbindung. Als das Ganze destillirt wurde, ging nnr eine kleine Menge von Ameisensänre, keine Essigsäure über. Die Analyse der Chromverbindnng ergab die Formel $C_9H_{11}NO_{12}Cr_2O_3, 3H_2O$. Sie ist fast unlöslich in Wasser, langsam und ohne Chlorentwicklnng löslich in Salzsänre. Beim Erbitzen bläht sie sich auf, giebt Kohlensäure und Wasser ab und hinterlässt ein Gemenge von Chromoxyd uud fein vertheilter Kohle. Diese Verbindnng entsteht nnr, wenn wenig Schwefelsänre angewandt wird, bei überschüssiger Schwefelsäure entstehen nur Kohlensänre nnd Wasser und etwas Ameisensäure, aber keine andere flüchtige Säure. Dieses Resultat steht im Widerspruch mit der Angabe von Fröhde, nach welcher Essigsäure und andere Säuren gebildet werden sollen.

II. *Tyrosin mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und -oxydul und salpetrigsaurem Quecksilberoxydul.* Es ist bekannt, dass sich ein tief rother Niederschlag bildet, wenn eine Tyrosinlösung mit diesen Queeksilberverbindungen gekocht wird. Die Analyse dieses Niederschlages (bei 110° getrocknet) ergab die Formel $C_9H_9(NO_2)NO_3Hg_2$. Aus 100 Grm. Tyrosin bilden sich 318—320 Th. dieses Niederschlags. Das Qneeksilberoxydulsalz nimmt bei der Bildung des rothen Niederschlages nicht direct an der Reaction Theil. Die ganze Menge desselben bleibt in der Lösung, seine Funetion besteht nnr darin, salpetrige Säure oder vielleicht Stickoxyd znznführen. Wird nicht genng Quecksilberoxydul hinzugesetzt, so entsteht nur ein hell fleischfarbiger Niederschlag nnd wenn man Tyrosin mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, frei von Oxydulsalz, kocht und Stickoxyd in die siedende Flüssigkeit einleitet, bildet sich augenblicklich der tief rothe Niederschlag (vgl. L. Meyer, Ann. Ch. Pharm 132, 156). Dieser wird von Alkalien sehr energisch angegriffen, sowohl Kali wie Ammoniak bilden eine tief rothe Lösung, welche einen sepia-ähnlichen Niederschlag absetzt. Salpetersäure löst die rothe Verbindung mit rother Farbe anf.

III. *Einwirkung von Salpetersäure auf Tyrosin.* Nach Städeler entsteht bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure auf das salpetersanre Nitrotyrosin von Streeker ein Dinitrotyrosin. Die Verf. glauben, dass Städeler sich geirrt habe nnd dass sein Dinitrotyrosin ein Oxydationsproduct des Nitrotyrosins sei. Da Städeler keine Stickstoffbestimmungen gemacht hat, stimmen seine Analysen ebenso gut mit der Formel $C_9H_{10}(NO_2)O_6$ wie mit seiner Formel $C_9H_9(NO_2)_2O_3$ überein. Die Verf. haben bei Wiederholung des Versnchs genau nach den Vorschriften von Städeler kein Dinitrotyrosin, wohl aber eine Nitrotyrosinsäure von der Formel $C_9H_{10}(NO_2)O_6$ erhalten, welche in Wasser gelöst und mit kohlensanrem Kalk neutralisirt eine tief rothe Lösnng gab, ans der sich sehr schöne orangegelbe tafelförmige Krystalle abschieden, deren Analyse (N- und Ca-Bestimmnng) annähernd für die Formel $C_9H_8Ca(NO_2)NO_6 + 3H_2O$ passte. — Wird die Einwirkung der Salpetersänre weiter getrieben, so entsteht, wie schon früher beobachtet ist, eine reichliche Menge von Oxalsänre.

IV. *Einwirkung von salpetriger Säure.* Nach Städeler bildet salpe-

trige Säure ebenfalls Dinitrotyrosin. Die Verf. fanden auch diese Angabe nicht bestätigt. Wird Tyrosin in Wasser vertheilt, durch welches salpetrige Säure (aus Salpetersäure und arseniger Säure) geleitet wird, so löst es sich allmälig mit gelber Farbe und unter geringer Gasentwicklung auf. Diese Lösung wurde mit kohlensaurem Kalk gesättigt und neben Schwefelsäure verdunstet. Ein brauner Schaum, der sich beständig an der Oberfläche der Flüssigkeit bildete, wurde durch Filtration entfernt und zu dem Filtrat essigsaures Blei gesetzt, wodurch ein chocoladebrauner Niederschlag erzeugt wurde. Dieser wurde gewaschen, bei 110° getrocknet und analysirt. Die erhaltenen Zahlen passen annähernd für eine Formel $C_8H_7NPbO_3$.

Beim Erhitzen von Tyrosin mit überschüssigem Jodäthyl auf 100° fand keine Einwirkung statt. Auch gelang es den Verf. nicht dasselbe mit Hülfe von Jodwasserstoffsäure bei 130° zu reduciren.

Zum Schluss entwickeln die Verf. ihre Ansichten über die Constitution des Tyrosins. Sie sind der Meinung, dass dasselbe kein Aethyl enthalten könne, weil es bei der Oxydation keine Essigsäure liefert und dass es nicht zur aromatischen Gruppe gehöre, weil es keine Pikrinsäure beim Behandeln mit Salpetersäure giebt(!); sie glauben, dass die Constitution desselben am besten durch die Formel $NC.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CO.CO.H$ auszudrücken sei. (Chem. Soc. J. 7, 277.)

Ueber die Zersetzung des Dichlorbromhydrins durch Barythydrat. Von Ad. Claus. — Da Carius (Ann. Chem. Pharm. 147, 120) die Ergebnisse der Versuche des Verf. (Ann. Chem. Pharm. 146, 244), welche das *Nichtvorhandensein* des von Carius entdeckten Propylphycits höchst wahrscheinlich machten, auf die Benutzung eines verunreinigten oder anderen Dichlorbromhydrins zurückführen wollte, so zeigt der Verf., dass er genau dasselbe Dichlorbromhydrin wie Carius verwendet hat. Dasselbe wird nach seinem und nach Carius' Darstellungsverfahren, d. h. mit oder ohne Zusatz von Wasser aus Brom und Dichlorhydrin mit ganz gleichen Eigenschaften erhalten. Verf. hebt gleichzeitig hervor, dass jetzt Carius selbst die Natur eines Propylphycites unwahrscheinlich erscheint. Dann widerlegt er die Erklärungen, welche Carius seinen Versuchen unterlegt und erinnert daran, dass auch Wolff (Ann. Chem. Pharm. 150, 28 oder diese Zeitschr. N. F. 5, 464) aus *reinem* Dichlorbromhydrin und Barythydrat, wie Verf. früher angegeben hat und, entgegen den Beobachtungen von Carius, keine Oxalsäure erhalten konnte. Bei dieser Gelegenheit bemerkt der Verf., dass die verschiedenen Veröffentlichungen von Carius und Wolff erhebliche Widersprüche enthalten. Endlich hat Verf. die auf verschiedene Weise dargestellten Chlorbromhydrine genau nach den Angaben, wie sie von Carius, ihm und Wolff herrühren, neben einander mit Barythydrat behandelt. Ob man mit Alkohol erhitzt oder reine wässerige Lösung von Barythydrat verwendet, ist gleichgültig, ebenso ob man das Barythydrat nach und nach oder im Ueberschuss zusetzt. Nur grosse Concentration und starke Hitze müssen vermieden werden. Die aus den verschiedenen Bromhydrinen so dargestellten Massen wurden nach den verschiedenen Vorschriften weiter behandelt. Der endlich erhaltene vermeintliche Propylphycit selbst wird sehr leicht an der Luft sauer und giebt dann mit Barytwasser eine alkalische Lösung, welche, im Widerspruch mit Wolff's Angaben, so lange sie alkalisch ist, mit Kohlensäure kohlensaures Baryum abscheidet und dann ein neutrales, nicht durch Kohlensäure zersetzbares Baryumsalz enthält. Damit fällt das einzige von Wolff für den Phycit angegebene eigenthümliche Merkmal weg.

Der Verf. bestätigt also in der Hauptsache seine früheren Versuche, nach welchen die *Propylphycitsäure* nichts anderes als *Glycerinsäure* ist, der Propylphycit vielleicht Glycerinsäurealdehyd und verspricht eine genauere Untersuchung, jedenfalls ist der viersäurige Propylphycitalkohol vorläufig als *nicht* nachgewiesen zu betrachten.

(Ber. d. naturf. G. Freiburg i. Br. 5, 90.)

Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffsäureäther. Von A. W. Hofmann. — Wenn man in die Lösung eines sulfocarbaminsauren Salzes in Alkohol eine starke alkoholische Jodlösung eingiesst, so entfärbt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung von Schwefel; sobald die Reaction vollendet ist, d. h. sobald sich durch Stärke freies Jod nachweisen lässt, wird die Flüssigkeit destillirt. Auf Zusatz von Wasser zu dem alkoholischen Destillat fällt Aethylensenföl aus der Flüssigkeit heraus; der Rückstand in der Retorte enthält jodwasserstoffsaures Aethylamin, Jodwasserstoffsäure und Schwefel:

$$CS.NHC_2H_5.SNH_3C_2H_5 + JJ = (CS)(C_2H_5)N + (C_2H_5)H_2N,HJ + HJ + S.$$

Durch Destillation des Retorteninhalts mit Natronlauge wird das zur Senfölbildung nicht verwendete Aethylamin, sowie die ganze Menge des zugesetzten Jods in der Form von Jodnatrium alsbald zurückgewonnen.

Giesst man eine alkoholische Jodlösung in eine siedende Alkohollösung von Diphenylsulfocarbamid, so entfärbt sich die Lösung augenblicklich unter Abscheidung von Schwefel. Lässt man die mit einem schwachen Ueberschusse von Jod behandelte Flüssigkeit einige Stunden stehen, so hat sich in der völlig entfärbten Flüssigkeit eine schöne Krystallisation von Schwefel ausgeschieden. Wird der nach dem Abfiltriren des Schwefels und Abdunsten des Alkohols bleibende gelbe Harzkuchen, welcher bereits den intensiven Geruch des Phenylsenföls zeigt, mit Wasserdampf destillirt, so gehen reichliche Mengen dieses Senföls mit dem Wasser in die Vorlage über. Filtrirt man die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit siedend von einer kleinen Menge ausgeschiedenen Harzes ab, so setzen sich beim Erkalten schöne Krystalle eines jodwasserstoffsauren Salzes ab, aus welchem auf Zusatz von Alkali eine blendend weisse Base ausfällt, anfangs als weiche pflasterartige Masse, bald aber zu harter Krystallmasse erstarrend. Aus Alkohol krystallisirt diese Verbindung in prachtvollen zolllangen Nadeln, welche schon nach einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden. Die Analyse eines sehr schönen Platinsalzes zeigt, dass die Base nach der Formel $C_{19}H_{17}N_3$ zusammengesetzt ist, dass mithin ihre Bildung aus dem Diphenylsulfocarbamid neben Phenylsenföl nach der einfachen Gleichung

$$\underset{\text{Diphenylsulfocarbamid}}{2\,C_{13}H_{12}N_2S} + JJ = \underset{\text{Phenylsenföl}}{C_7H_5NS} + \underset{\text{Base}}{C_{19}H_{17}N_3} + 2\,HJ + S$$

stattfindet.

Auch das *Thiobenzamid* wird durch Jod augenblicklich entschwefelt, unter Bildung von prachtvoll krystallisirenden Körpern, deren Untersuchung noch nicht vollendet ist.

Die neben Phenylsenföl aus dem Diphenylsulfocarbamid entstehende Base, welche isomer mit Carbotriphenyltriamin ist, ist *identisch* mit dem Tricarbohexanilid von Merz und Weith (diese Zeitschr. N. F. 4, 513 u. 609), wie eine genaue Vergleichung ergeben hat.

Tricarbohexanilid hat also nicht die Formel $C_{39}H_{30}N_6$, sondern $C_{19}H_{17}N_3$ (vgl. Merz u. Weith, d. Zeitschr. N. F. 5, 583). Wenn man den Mechanismus der Entschwefelung mittelst Jod näher ins Auge fasst, so darf man denselben in der Art fassen, dass das Jod aus 1 Mol. Diphenylsulfocarbamid 1 Mol. Schwefelwasserstoff abscheidet, und dass sich gleichzeitig ein zweites Molecül in seine näheren Bestandtheile Phenylsenföl und Anilin spaltet. Das Penylsenföl tritt in der Reaction zu Tage, das Anilin aber verschwindet, indem es mit dem Reste des ersten Molecüls zusammentretend die Bildung der neuen Base vermittelt. War diese Auffassung eine berechtigte, so musste man diese Base noch viel leichter und zwar ohne gleichzeitiges Auftreten von Senföl erhalten, wenn man dem zu entschwefelnden Harnstoff vor der Einwirkung des Jods 1 Mol. Anilin zusetzte. Der Versuch hat diese Schlussfolgerung vollkommen bestätigt. Die Reaction verläuft in diesem Falle nach der Gleichung: $C_{13}H_{12}N_2S + C_6H_7N + JJ = C_{19}H_{17}N_3 + 2\,HJ + S$. Aber mehr noch, die Bildung musste sich ohne alle Mitwirkung des Jods bewerkstel-

ligen lassen, wenn man geschwefelten Diphenylharnstoff und Anilin unter geeigneten Reactionsbedingungen auf einander wirken liess. Lässt man bei der Siedetemperatur des Anilins 1 Mol. geschwefelten Harnstoffs auf 1 Mol. Anilin einwirken, so entwickeln sich Ströme von Schwefelwasserstoffgas. Wird die Flüssigkeit, welcher man zur Erhaltung einer gleichmässigen Temperatur einen kleinen Ueberschuss von Anilin zugesetzt hat, im Sieden erhalten, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufgehört hat, so erstarrt sie nach dem Erkalten zu einer Krystallmasse der Triaminbase $C_{13}H_{12}N_2S + C_6H_7N = C_{19}H_{17}N_3 + H_2S$.

In einem ohne alle Sorgfalt ausgeführten Versuche wurden nicht weniger als 75 Proc. der theoretischen Ausbeute erhalten. Für die bequeme Darstellung des Triamins nimmt dieser Versuch eine noch einfachere Form an. Geschwefelter Phenylharnstoff (1 Mol.) und Anilin (1 Mol.) werden in Alkohol gelöst und die siedende Lösung mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd versetzt. Augenblicklich scheidet sich Bleisulfid oder Quecksilbersulfid ab und die filtrirte Lösung erstarrt auf Zusatz von Wasser zu einer blendend weissen Krystallmasse der gesuchten Verbindung.

Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure geht die Base in Sulfanilinsäure über; nach der von Merz und Weith gegebenen Formel müsste der ausserhalb der Phenylgruppen vorhandene Kohlenstoff offenbar als *Kohlenoxyd* austreten. $C_{39}H_{36}N_6 + 6\,H_2SO_4 = 6\,(C_6H_7N, SO_3) + 3\,H_2O + 3\,CO$. Im Sinne des Verf. Auffassung kann sich der neben den Phenylgruppen existirende Kohlenstoff unter dem Einflusse der Schwefelsäure nur als *Kohlensäure* abspalten. $C_{19}H_{17}N_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,(C_6H_7N, SO_3) + H_2O + CO_2$. Der Versuch zeigt nun, dass sich in dieser Reaction keine Spur von Kohlenoxyd entwickelt. Die Schwefelsäure wirkt bei mässig gehaltener Temperatur ruhig, ohne die Masse zu schwärzen, ohne Entbindung von schwefliger Säure, aber unter Entwicklung eines lebhaften Stromes von Kohlensäure.

Erhitzt man Diphenylsulfocarbamid auch ohne allen Zusatz einige Stunden lang auf 150—160°, so erhält man eine durchsichtige harzartige Masse, welche ohne alles krystallinische Gefüge erstarrt. Destillirt man dieses Product mit Wasser, so entweichen Anilin und Phenylsenföl, welche sich in der Vorlage rasch zu Sulfocarbanilid vereinigen. Der Rückstand mit Salzsäure behandelt, zeigt sich als ein Gemenge von unzersetztem Sulfoharnstoff mit triphenylirtem Triamin. Man erhält auf diese Weise eine ganz erträgliche Ausbente.

Diphenylharnstoff wird mit Leichtigkeit durch Bleioxyd in Gegenwart von Toluidin entschwefelt. Es bildet sich eine sehr schöne Base, welche in ihrem Verhalten der triphenylirten Verbindung sehr nahe steht. Dieses aus Anilin und Toluidin aufgebaute, in schönen vollkommen *farblosen* Nadeln krystallisirende Triamin ist isomer mit *Rosanilin* $C(C_6H_5)_2C_7H_7.H_2.N_3$

Auch durch Behandlung des ditoluylirten Schwefelharnstoffs mit Monaminen werden basische Producte gebildet. Bei der Einwirkung des Toluidins entsteht das von Merz und Weith bereits beobachtete „*Tricarbohexatoluid*", welches jetzt als ein tritoluylirtes Triamin aufzufassen ist.

Eine Lösung von Diphenylsulfocarbamid in alkoholischem Ammoniak wird durch Bleioxyd augenblicklich entschwefelt. Die Analyse des Platinsalzes zeigt, dass die in schönen, abgeplatteten Nadeln krystallisirende Base, welche sich in dieser Reaction bildet, durch die Formel $C_{13}H_{13}N_3$ dargestellt wird, also mit dem *Melanilin* entweder isomer oder identisch ist.

$$\underset{\text{Diphenylsulfocarbamid}}{C_{13}H_{12}N_2(S)} + H_2(HN) = \underset{\text{Melanilin}}{C_{13}H_{12}N_2(HN)} + H_2S.$$

(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 452 u. 455.)

Ueber einige Superjodide.

Von S. M. Jörgensen.

(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 460.)

Von *Opiumbasen* hat Verf. das Morphin, das Codein, das Papaverin, das Narcein und das Narcotin untersucht (vergl. diese Zeitschr. N. F. 3, 619). Durch Fällung einer neutralen oder sauren Lösung von den salzsauren Salzen dieser Alkaloide, mit Jod in Jodkalium gelöst, werden Superjodide gebildet, die fast für jedes Alkaloid verschieden sind.

Morphintetrajodid $C_{17}H_{19}NO_3HJ_4$ wird krystallinisch gefällt, wenn die wässerige Lösung des Morphinsalzes einen Ueberschuss von Jodkalium enthält. Es kann nicht aus Alkohol, sondern aus einer starken Lösung von Jodkalium umkrystallisirt werden. Codeïntrijodid $C_{18}H_{21}NO_3HJ_3$ und Papaverintrijodid $C_{20}H_{21}NO_4HJ_3$ sind schon durch Anderson beschrieben. Sie bilden sich leicht durch Fällung löslicher Salze der Alkaloide mit Jod in Jodkalium gelöst und schiessen aus Weingeist in schönen Krystallen an. Dass sie Jodwasserstoff enthalten, hat Verf. dadurch bewiesen, dass ihre alkoholischen Lösungen, mit metallischem Quecksilber geschüttelt, Doppelsalze bilden, wobei nur zwei Aequivalente Quecksilber aufgenommen werden.[1]) Narceïnsesquijodid $(C_{23}H_{29}NO_9)_2H_2J_3$ wird gebildet, wenn man eine Lösung von salzsaurem Narcein, welches so stark mit Wasser verdünnt ist, dass Kaliumsuperjodid keinen Niederschlag darin hervorbringt, mit diesem Fällungsmittel versetzt und die Mischung lose bedeckt, mehrere Wochen sich selbst überlässt. Man findet dann die Lösung mit feinen Nadeln der genannten Verbindung angefüllt. Narceïntrijodid $C_{23}H_{29}NO_9HJ_3$ wird nach langer Zeit aus der mit Jod versetzten alkoholischen Lösung des Superjodides in schönen Nadeln ausgeschieden. Narcotintrijodid $C_{22}H_{23}NO_7HJ_3$ wird am sichersten dargestellt, indem man eine alkoholische Lösung von Narcotin mit Salzsäure versetzt, dann die berechnete Menge Kaliumsuperjodid hinzufügt und endlich Wasser, bis eine bleibende Trübung hervorkommt. Durch Umrühren scheidet sich das Trijodid in glänzenden Blättchen aus und die Flüssigkeit wird klar. Man fügt nun wieder Wasser hinzu und erhält endlich fast die berechnete Menge von Trijodid. Diese Verbindung löst sich ziemlich leicht in Weingeist, aber durch Kochen dieser Lösung erleidet sie eine merkwürdige Veränderung. Beim Abkühlen scheidet sich nämlich ein ganz anderes Superjodid aus, das Trijodid, von einem neuen Alkaloid, das ein Spaltungsproduct des Narcotins darstellt. Das neue Alkaloid ist eine Ammoniakbase, deren

1) Wendet man bei Fällung von Codeinsalzen mit Kaliumsuperjodid einen grossen Ueberschuss von letzterem an, so wird ein krystallinisches Pentajodid $C_{18}H_{21}NO_3HJ_5$, ausgeschieden, das aber schon durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Trijodid sich verwandelt.

Ammoniummolecül ich *Tarconium* nenne. Die Bildungsgleichung ist die folgende:

$$3\,C_{22}H_{23}NO_7HJ_3 + H_2O = C_{12}H_{12}NO_3J_3 + C_{10}H_{10}O_5 + 4\,HJ$$
Narcotintrijodid — Tarconiumtrijodid — Opiansäure

$$+ 2\,C_{22}H_{23}NO_7HJ.$$
jodwasserstoffsaurer Narcotin

Verf. hat die Opiansäure im reinen Zustande dargestellt und analysirt. Die Salze des neuen Alkaloids werden weder durch Natron oder Ammon, noch durch Kochen mit kohlensaurem Natron gefällt. Mit Silberoxyd erhält man aus dem Chlorid eine stark alkalische Flüssigkeit, die Aluminium-, Zink- und Kupfersalze fällt und Ammoniak aus Salmiak austreibt, durch Abdampfen im Vacuum hinterlässt sie eine gummiähnliche, unkrystallinische Masse, die mit Wasser befeuchtet, Kohlensäure aus der Luft anzieht und ein krystallinisches, kohlensaures Salz bildet. Die salzsauren, sowie die alkalischen Lösungen *fluoresciren* stark mit grünlichblauer Farbe. Selbst die Lösung des fast unlöslichen Platinsalzes fluorescirt. Ausser dem erwähnten Trijodid, welches in langen, schönen, braunen Nadeln krystallisirt, wurde ein Heptajodid dieser Base $C_{12}H_{12}NO_3J_7$ dargestellt, welches in prachtvollen, graugrünen, metallglänzenden Blättern krystallisirt. Die kochende Lösung des Trijodids giebt, mit Jodwismuth-Jodwasserstoff versetzt, ein sehr schönes, *krystallinisches*, scharlachrothes Doppelsalz $C_{12}H_{12}NO_3J.BiJ_3$. Verf. hat eine Menge anderer Alkaloide, sowie ihre Ammoniumbasen in derselben Beziehung unter gleichen Umständen untersucht, aber nur das Cotarnin und das Berberin gaben krystallinische Niederschläge. Cotarnintrijodid $C_{12}H_{13}NO_3HJ_3$ bildet sich durch Fällung eines Cotarninsalzes mit Kaliumsuperjodid und krystallisirt aus Weingeist in braunen Nadeln.

Von den *Chinaalkaloiden* hat Verf. das Chinin, das Cinchonin, das Methylchinin, das Methylcinchonin, das Methylchinidin (Pasteurs Chinidin), das Aethylchinin und das Aethylcinchonin untersucht. Ein einfaches Trijodid lässt sich von den eigentlichen Chinabasen nur aus dem Cinchonin darstellen, indem man eine *neutrale*, weingeistige Lösung von jodwasserstoffsaurem Cinchonin mit der berechneten Menge Jodtinctur versetzt. Die anderen Chinabasen gaben unter gleichen Umständen nur schwarze, theerähnliche Producte. Dagegen lassen sich sowohl aus dem Chinin, wie aus dem Cinchonin Superjodide darstellen, die ausser Jod auch Chlor enthalten. Man braucht nur stark verdünnte, mit ungefähr 3 Mol. Salzsäure und 3 Mol. Jodkalium versetzte Lösungen von Chinin und Cinchonin im lose bedeckten Glase längere Zeit sich selbst zu überlassen, um eine reichliche Menge dieser Producte zu erhalten. Die Formel der Chininverbindung ist nach mehreren Analysen: $4\,C_{20}H_{24}N_2O_2.3\,HCl.3\,HJ.J_4$. Sie ist wahrscheinlich dem Herapathit vollständig analog. Letzterer Körper lässt sich auch in ganz analoger Weise darstellen. Die Cinchoninverbindung ist zusammengesetzt: $2\,C_{20}H_{24}N_2O.1\,HCl.3HJ.J_4$. Beide Körper sind schön krystallinisch (braune Blätter und Prismen).

Von den obengenannten Ammoniumbasen der Chinaalkaloide bilden die schönen, krystallinischen, normalen, wasserfreien Trijodide sich sehr leicht, wenn man die warmen alkoholischen Lösungen der Jodide mit der berechneten Menge Jod versetzt und die Mischungen langsam abkühlen lässt. Methylchinintrijodid und Aethylchinintrijodid krystallisiren in schwarzen Prismen. Sie sind nach Messungen von Hjortdahl isomorph. Methylcinchonin- und Methylchinidintrijodid sind nach des Verf. Messungen isomorph.

Methylstrychnintrijodid, Aethylstrychnintrijodid und Amylstrychnintrijodid sind isomorph, ebenso wie Methyl-, Amyl- und Allylbrucintrijodid eine isomorphe Gruppe bilden. Auch hat Verf. ein Bromäthylenstrychnintrijodid dargestellt, welche mit Aethylstrychnintrijodid vollkommen isomorph ist.

Piperintrijodid $C_{34}H_{38}N_2O_6HJ_3$ bildet sich sehr leicht, wenn man zu einer warmen Lösung von Piperin in salzsäurehaltenden Weingeist die berechnete Menge von wässerigem Kaliumsuperjodid hinzufügt. Beim Abkühlen scheidet sich die Verbindung in stahlblauen, schönen Prismen aus.

Atropintrijodid $C_{17}H_{23}NO_3HJ_3$ hat Verf. in derselben Weise wie Chinin- und Cinchoninchlorosuperjodid in schönen braunen Prismen erhalten, welche nach Messungen von Hjortdahl mit dem Cotarnintrijodid (mit dem es homolog ist) isomorph sind. Kocht man Atropintrijodid mit Weingeist von 70 Proc. oder fällt man salzsaures Atropin mit Kaliumsuperjodid und lässt aus heissem Weingeist krystallisiren, so schiesst Atropinpentajodid $C_{17}H_{23}NO_3HJ_5$ in metallglänzenden, blaugrünen Blättern an.

Auch Theobromintetrajodid bildet sich, wenn man eine Lösung von Theobromin in starker Salzsäure mit Jodkalium versetzt, längere Zeit im offenen Glase sich selbst überlässt, in schönen, grossen, fast schwarzen Prismen. Seine Formel ist $C_7H_8N_4O_2HJ_4$. Es wird schon durch Erwärmen mit Weingeist zersetzt.

Verf. hat das Trijodid des Teträthylphosphoniums $P(C_2H_5)_4J_3$ dargestellt und das schon von Cahours erhaltene Teträthylarsoniumtrijodid genau untersucht. Beide sind völlig isomorph und kaum von einander zu unterscheiden. Ein Superjodid der analogen Antimonbase hat Verf. wohl in krystallinischer Form erhalten, aber es wird schon durch kaltes Wasser und Weingeist in eine theerähnliche Masse umgewandelt.

Die Quecksilberdoppelsalze, welche man durch Schütteln von den Verbindungen $N(C_2H_5)_4J_3$, $P(C_2H_5)_4J_3$ und $As(C_2H_5)_4J_3$ mit metallischem Quecksilber erhält, sind isomorph.

Die Wismuthdoppelsalze, welche sich bilden, wenn man die warmen alkoholischen Lösungen genannter Superjodide oder Jodide mit Lösungen von Wismuthoxydhydrat in starker Jod-, Brom- oder Chlorwasserstoffsäure versetzt, sind sämmtlich isomorph, sie krystallisiren alle in regulären sechsseitigen Tafeln. Die Jodverbindungen sind roth, die Bromverbindungen (ebenso wie die Jodbrom- oder Jodchlorverbin-

dungen) gelb, die Chlorverbindungen farblos. Verf. hat die folgenden Verbindungen dieser Gruppe dargestellt und analysirt.

$3N(C_2H_5)_4J.2BiJ_3$	$3N(C_2H_5)_4Br.2BiBr_3$	$3N(C_2H_5)_4Cl.2BiCl_3$
$3P(C_2H_5)_4J\ 2BiJ_3$	$3P(C_2H_5)_4Br.2BiBr_3$	$3P(C_2H_5)_4Cl.2BiCl_3$
$3As(C_2H_5)_4J.2BiJ_3$	$3As(C_2H_5)_4Br.2BiBr_3$	$3As(C_2H_5)_4Cl.2BiCl_3$
$3Sb(C_2H_5)_4J.2BiJ_3$	$3Sb(C_2H_5)_4Br.2BiBr_3$	$3P(C_2H_5)_4J.2BiCl_3$
	$3Sb(C_2H_5)_4J.2BiBr_3$	

Triäthylsulfinjodid bildet nur ein theerähnliches Superjodid; dagegen lassen sich leicht krystallinische Wismuthdoppelsalze darstellen, von welchen Verf. jedoch nur die Bromverbindung $3S(C_2H_5)_3Br.2BiBr_3$ analysirt hat.

Ferner hat Verf. das Tetrajodid und das Hexajodid desjenigen Ammoniums, welches in dem blauen schwefelsauren Kupferoxydammoniak enthalten ist, dargestellt und analysirt. Letzteres bildet sich leicht, wenn man eine bis 50° erwärmte Lösung von salpetersaurem Kupferoxydammoniak mit einer ebenfalls auf 50° erwärmten Lösung von Kaliumsuperjodid vermischt, und dann die Mischung möglichst schnell durch einen Plantamour-Trichter in eine Flasche filtrirt, die in einem Wasserbade von 50° steht. Nach einigen Stunden findet man im Filtrate eine Menge schöner brauner Krystalle ausgeschieden, die indessen nicht getrocknet, wohl aber mit kaltem Wasser schnell gewaschen werden können. Verf. hat das Verhältniss zwischen Kupfer, Jod und Ammoniak bestimmt. Die Formel ist: $N_4H_{12}CuJ_6$ $(+xH_2O?)$ Das Tetrajodid hat Verf. auf andere Weise erhalten. Das in Wasser und Weingeist unlösliche Kupferjodür CuJ löst sich mit ziemlicher Leichtigkeit in erwärmter weingeistiger Jodlösung.[1]) Aus dieser Lösung kann man, wenn man einige Vorsichtsmassregeln einhält, durch weingeistiges Ammoniak ein schön krystallinisches Superjodid $N_4H_{12}CuJ_4$, ausfällen.

Auch von Quecksilber kann man ein schön krystallinisches Superjodid darstellen, das indessen nicht getrocknet werden kann. Einer Analyse nach ist es HgJ_6.

Alle diese Verbindungen verhalten sich (mit zwei oder drei Ausnahmen, Methylbrucintrijodid, dessen Blätter wahrscheinlich als Schnitte senkrecht zur Axe aufzufassen sind, und ein paar andere, die völlig undurchsichtig sind) dem polarisirten Licht gegenüber wie Herapaths Verbindung oder wie der Turmalin. Woher stammt nun diese besondere Eigenschaft? Es ist zu bemerken, dass das Jod in diesen Körpern zum Theil dieselben Eigenschaften wie im freien Zustande hat. Die alkoholischen Lösungen sind braun, werden aber durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, unterschwefligsaures Natron u. s. w. entfärbt. Auch durch Schütteln mit metallischem Quecksilber entfärben sie sich, aber es wird in den meisten Fällen nicht Quecksilber-

1) Aus dieser Lösung schlägt weingeistiges Jodkalium das Kupferjodür nieder, ein Beweis, dass Kaliumsuperjodid in weingeistiger Lösung eine Verbindung ist; dieses hat Verf. auch in anderer Weise dargethan; in wässeriger Lösung muss es dagegen als einfache Lösung aufgefasst werden.

jodür, sondern ein Quecksilberjodiddoppelsalz gebildet. Das Jod ist daher in chemischer Verbindung, aber zum Theil in derselben Weise verbunden wie im freien Jod. Jodatome sind mit Jodatomen verbunden, das Jod tritt 3werthig auf. Hierfür liegt ein Beweis eben in dem Umstande, dass diese Körper künstliche Turmaline sind. Denn Verf. hat gefunden, dass *das freie Jod selbst einen künstlichen Turmalin darstellt*, wenn man sich es nur in so dünnen Blättern verschafft, dass sie durchsichtig sind. Dieses gelingt aber nicht beim Sublimiren oder Fällen, sondern sehr leicht, indem man eine Lösung von Jod in absolutem Aether durch Anblasen schnell verdampfen lässt. Man erhält auf diese Weise das Jod in farrenkrautähnlichen Krystallaggregaten, die durchsichtig sind und im durchfallenden Lichte sich blassbraun oder schwarz zeigen, je nach der Stellung des Polaritationsplanes. In den Superjodiden ist das Jod nun, um so zu sagen, verdünnt, daher zeigen auch grössere und dickere Krystalle dieselbe merkwürdige Eigenschaft.

Ueber das Cytisin.

Von Aug. Husemann.

(Aus „Zugabe zu dem Programme der Bündner Kantonschule, Chur 1869" durch Chem. Centralbl. 1869.)

Der Verf. beschreibt das früher von ihm und Marmé (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 160) aus dem Samen von Cytisus Laburnum erhaltene Alkaloid näher. Um dasselbe darzustellen, werden die gröblich zerkleinerten Samen wiederholt 48 Stunden mit kaltem, schwach schwefelsäurehaltigem Wasser macerirt, die durch Coliren und Abpressen erhaltene Flüssigkeit mit Kalk nahezu neutralisirt, mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, dann mit Soda vollständig neutralisirt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Darauf fällt man mit Gerbsäurelösung vollständig aus und hält die Flüssigkeit mit Soda immer neutral oder schwach alkalisch. Der weisse flockige Niederschlag wird schnell etwas ausgewaschen, dann mit Wasser angerührt und mit geschlämmter Bleiglätte unter fortwährendem Rühren so lange im Wasserbade erwärmt, bis eine mit etwas Weingeist ausgekochte Probe durch Eisenchlorid nicht mehr dunkel gefärbt wird, darauf zur Trockne gebracht und mit 85proc. Alkohol ausgekocht. Beim Verdunsten dieser Lösung blieb ein Syrup; dieser wurde mit Salpetersäure stark angesäuert, mit 6—8 Vol. absolutem Alkohol aufgekocht und die Lösung von einer sich beim Erkalten absetzenden zähen harzigen Masse abgegossen. Diese Lösung schied reichliche Krystalle von salpetersaurem Cytisin ab, welches durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig siedendem Wasser in grossen, farblosen, zum Theil vorzüglich ausgebildeten Krystallen erhalten wurde.

Durch Behandeln dieses Salzes mit Bleiglätte und Auskochen mit Weingeist erhält man eine strahlig krystallinische Masse, welche aber nicht, wie der Verf. früher annahm, freies Cytisin, sondern ein basisch salpetersaures Salz ist. Um das freie Cytisin zu erhalten, wird das getrocknete und gepulverte salpetersaure Salz mit so concentrirter Kalilauge, dass sie nur in der Hitze flüssig bleibt, so lange gekocht, bis sich auf derselben eine völlig klare und fast farblose dickölige Schicht von geschmolzenem Cytisin abscheidet. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Schicht abgehoben, mit wenig kaltem Wasser abgespült und dann nochmals mit Kalilösung geschmolzen. Die mit Wasser abgespülte Base blieb dann längere Zeit in einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre liegen, um das freie Kali in kohlensaures Salz zu verwandeln, wurde dann in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung zur Syrupdicke eingedampft. Beim Erkalten erstarrte sie zu einer blendend weissen, strahlig krystallinischen Masse. Das Cytisin ist nach der Formel $C_{20}H_{27}N_3O$ zusammengesetzt. Es ist nicht zerfliesslich, schmeckt bitterlich und zugleich kaustisch, schmilzt bei 154,5° (corr.) und sublimirt bei vorsichtigem Erhiten in äusserst dünnen, biegsamen, oft halbzolllangen Nadeln oder Blättchen. In Wasser und Weingeist löst es sich fast in jedem Verhältniss, in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff dagegen fast gar nicht. Es ist eine der stärksten Pflanzenbasen, da es selbst das Ammoniak schon in der Kälte aus seinen Salzen austreibt. Es reducirt nicht das Kupferoxyd.

Salpetersaures Cytisin $C_{20}H_{27}N_3O,(HNO_3)_2 + 2\,H_2O$ ist das einzige, einfache, gut krystallisirende Salz. Es krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Weingeist in dicken klaren Prismen, schmeckt bitterer als die freie Base, löst sich in weniger als seinem Gewicht siedenden Wassers und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig aus. In verdünntem Alkohol ist es ebenfalls leicht, in absolutem Alkohol wenig und in Aether gar nicht löslich.

Salzsaures Cytisin. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum blieb ein Salz zurück, welches wahrscheinlich $C_{20}H_{27}N_3O, 4HCl + 3H_2O$ war, beim Verdunsten im Wasserbade und nachherigem Trocknen bei 120° ein Salz mit 3ClH. Die Salze des Cytisins mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Oxalsäure und Weinsäure sind sämmtlich zerfliesslich und können nicht oder nur schwierig krystallisirt erhalten werden.

Das *Platinsalz* $C_{20}H_{27}N_3O, 2HCl + PtCl_4$ fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu der verdünnten Lösung des salzsauren oder salpetersauren Salzes in orangegelben Flocken aus, die sich allmälig in ein Haufwerk von mikroskopischen Nadeln verwandeln. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter beim Erwärmen und nach Zusatz von freier Salzsäure. Aus der heissen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in Büscheln von feinen dunkelgelben Nadeln. In absolutem Alkohol ist es viel schwerer löslich als in Wasser und noch schwerer in einem

Gemisch von Alkohol und Aether. — Dampft man die Flüssigkeit, aus welcher das eben beschriebene Salz durch überschüssiges Platinchlorid gefällt ist, ein, so setzen sich hellgelbe Krystallwarzen von $C_{20}H_{27}N_3O, 4HCl + 2PtCl_4$ ab.

Salzsaures Cytisin-Goldchlorid $C_{20}H_{27}N_3O, 2HCl + 2AuCl_3$ entsteht auf Zusatz von Goldchlorid zu der selbst ziemlich verdünnten Lösung eines Cytisinsalzes. Anfangs flockig, verwandelt sich der gelbe Niederschlag bald in Büschel von feinen Nadeln.

Cytisin-Quecksilberchlorid $C_{20}H_{27}N_3O + 2HgCl_2$. Die Salzlösungen des Cytisins werden durch Quecksilberchlorid nicht gefällt, aber in der wässerigen Lösung der freien Base entsteht selbst bei tausendfacher Verdünnung noch ein weisser Niederschlag, der sich, wenn man ihn einige Tage in der Flüssigkeit verweilen lässt, sich in erbsengrosse, rundliche, harte Krystalldrusen verwandelt, die in siedendem Wasser sehr schwer, aber leicht in Salzsäure und Salpetersäure löslich sind.

Kaliumquecksilberjodid und Kaliumcadmiumjodid erzeugen in der Lösung des salpetersauren Salzes selbst bei starker Verdünnung weisse, anfangs flockige, später sich in Nadeln umwandelnde Niederschläge. Die Reaction mit Kaliumquecksilberjodid ist die empfindlichere (Grenze der Fällbarkeit etwa die 7000fache Verdünnung). — Chromsaures Kali giebt keinen Niederschlag. Eine Lösung von Jod in Jodkalium erzeugt auch in der verdünntesten Lösung einen dunkel rothbraunen Niederschlag, der anfangs amorph ist, sich aber beim Stehen in schöne dunkelroth durchscheinende Prismen verwandelt. Ebenso empfindlich ist Bromwasser, welches einen feurig orangegelben Niederschlag und selbst noch bei 15,000facher Verdünnung eine leichte Trübung erzeugt. Chlorwasser giebt keinen Niederschlag. Phosphormolybdänsaures Natron fällt aus der stark angesäuerten Lösung einen gelben Niederschlag, Gerbsäure aus der mit Soda neutralisirten Lösung einen starken weissen flockigen Niederschlag. Saure Lösungen werden von Gerbsäure weniger oder gar nicht gefällt. Eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure erzeugt in der Lösung der freien Base oder des salpetersauren Salzes einen hellgelben Niederschlag, der in kurzer Zeit grossblätterig krystallinisch wird. — Conc. Schwefelsäure löst das Cytisin farblos und die Lösung bleibt selbst bei 150—200° farblos. Kleine Stücke von saurem chromsaurem Kali färben diese Lösung rein gelb, später schmutzig braun und schliesslich grün; molybdänsaures Natron bewirkt darin keine Veränderung; ein Tropfen Salpetersäure färbt die Lösung nach einigen Augenblicken orangegelb. Verdünnte sowohl, wie conc. Salpetersäure löst das Cytisin in der Kälte farblos auf, erst beim Erwärmen tritt eine orangegelbe Färbung ein.

Das Cytisin findet sich in den Organen des Goldregens, mit Ausnahme des Holzes, überall, am reichlichsten in den reifen Samen, ausserdem in der Rinde, in verschwindend kleinen Mengen in den Blättern, reichlicher in den Blüthen und unreifen Schoten. Es kommt nicht allein in Cytisus Laburnum L. vor, sondern scheint dem ganzen

Genus eigenthümlich zu sein. Nach Marmé bewirkt es leicht Erbrechen. Einige Decigramme tödten bei subcutaner Anwendung einen grossen Hund. Der Tod erfolgt asphyktisch und kann durch rechtzeitig eingeleitete, $\frac{1}{2}$—1 Stunde fortgesetzte künstliche Respiration abgewendet werden.

Ueber die Chloride des Acetylens und die Synthese von Julin's Chlorkohlenstoff.

Von Berthelot und Jungfleisch.

(Compt. rend. 69, 542.)

Beim Zusammenbringen von Acetylen und Chlor findet bekanntlich Entzündung statt. Um die Chloride des Acetylens zu erhalten, haben die Verf. den Kohlenwasserstoff auf Antimonchlorid einwirken lassen. Es wird davon unter bedeutender Wärmeentwicklung absorbirt. Man muss während des Einleitens die Reaction so mässigen, dass die Masse sich nicht überhitzt, aber man darf auch nicht zu stark kühlen, weil sie sonst fest wird. Wenn das Chlorid fast gesättigt ist, lässt man erkalten. Es scheiden sich sehr grosse Krystallblätter ab, deren Zusammensetzung = $C_2H_2SbCl_5$ ist und die man durch Abtropfenlassen und Verdunsten des überschüssigen Antimonchlorides in einem trocknen Kohlensäurestrom rein erhalten kann. Diese Verbindung ist sehr unbeständig, Wasser zersetzt sie augenblicklich. Beim Erwärmen für sich tritt eine energische Reaction ein, welche, wenn einmal begonnen, von selbst weiter schreitet und nach der Gleichung

$$C_2H_2SbCl_5 = C_2H_2Cl_2 + SbCl_3$$

verläuft. Wird die Verbindung aber vorher in überschüssigem Antimonchlorid gelöst und dann erhitzt, so findet eine noch heftigere Reaction nach der Gleichung

$$C_2H_2SbCl_5 + SbCl_5 = C_2H_2Cl_4 + 2\,SbCl_3$$

statt. Bei beiden Reactionen bilden sich als Nebenproducte Salzsäure und theerige Körper, deren Quantität viel grösser ist, wenn man die Verbindung, bevor man sie durch Hitze zersetzt, einige Zeit sich selbst überlässt.

Um das *Dichlorid* darzustellen, arbeitet man anfänglich mit kleinen Mengen der Antimonverbindung und fügt dann zu dem Rückstande eine immer grösser werdende Menge der Verbindung hinzu. Man destillirt, kühlt gut ab und wäscht das Product mit Wasser. Zu dem Retortenrückstande fügt man Salzsäure, wodurch das Antimonchlorür gelöst, das Acetylenchlorid aber als Flüssigkeit gefällt wird. Da die Antimonverbindung aber schwierig ganz rein darzustellen ist, so ist es practischer die rohe noch mit etwas überschüssigem Antimonchlorid gemischte Verbindung anzuwenden. Man erhält dann ein Gemenge der

beiden Chloride, welches man mit Wasser wäscht, mit Chlorcalcium trocknet und durch fractionirte Destillation trennt. Das Dichlorid ist ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum von starkem chloroformartigem Geruch und süsslichem, Kopfschmerzen erzeugendem Geschmack. Es siedet gegen 55°. Feuchte Luft verändert es. Wasser zersetzt es in verschlossenen Gefässen bei 180° langsam unter Bildung von Salzsäure und condensirter Producte. Wird es für sich 100 Stunden in einer zugeschmolzenen Röhre auf 360° erhitzt, so spaltet es sich vollständig in schwarze, blättrige Kohle und Salzsäure.

Das *Tetrachlorid* $C_2H_2Cl_4$ ist leicht in derselben Weise wie das Dichlorid, nur unter Anwendung von überschüssigem Antimonchlorid darstellbar. Gegen Ende der Operation muss man aber sehr vorsichtig sein, weil leicht Explosionen eintreten. Man kann auch direct Acetylen in erhitztes Antimonchlorid einleiten, aber nicht ohne Gefahr der Explosion. Das Tetrachlorid ist eine farblose Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch und Geschmack. Es siedet gegen 147°. Von Wasser wird es bei 180° langsam unter Bildung von Salzsäure angegriffen; in einer Chlorgas-Atmosphäre geht es in C_2Cl_6 über. Bei sehr vorsichtigem Behandeln mit alkoholischem Kali verliert es 1 Mol. Salzsäure und liefert *gechlortes Acetylendichlorid* $C_2HCl.Cl_2$ eine bei 88° siedende farblose Flüssigkeit. Feuchtigkeit verändert das Tetrachlorid und alkoholisches Kali zerstört es. Eine Verbindung C_2Cl_2 konnte bei der letzteren Zersetzung nicht erhalten werden.

Wird das Tetrachlorid 15 Stunden auf 300° in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, so zersetzt es sich in Salzsäure und $C_2HCl.Cl_2$. Bei längerem Erhitzen tritt anstatt dieses zu erwartenden Dichloracetylens der polymere Chlorkohlenstoff von Julin C_6Cl_6 auf, allein bei dieser Temperatur nur spurenweise. Man braucht das Tetrachlorid aber nur 100 Stunden auf 360° zu erhitzen, um es glatt und vollständig in Salzsäure und Julin's Chlorkohlenstoff zu zerlegen. Der letztere Chlorkohlenstoff ist bekanntlich identisch mit dem Perchlorbenzol und seine Bildung aus dem anfänglich entstehenden C_2Cl_2 vollständig analog der Bildung des Benzols aus dem freien Acetylen.

Einwirkung von Kalihydrat auf die Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe.

Von M. Berthelot.

(Compt. rend. 69, 563.)

1. *Aethylschwefligsaures Natron* (nach der Methode von Strecker aus schwefligsaurem Natron und Jodäthyl dargestellt) wird sehr glatt nach der Gleichung

$$C_2H_5NaSO_3 + KHO = C_2H_4 + H_2O + SNaKO_3$$

zersetzt. Ist nicht genug Kalihydrat vorhanden, so bilden sich Aetbylsulfoverbindungen (dérivés éthylsulfurés).

2. Das *methylschwefligsaure Natron* hätte der Analogie nach Methylen bildeu müssen. Es zersetzt sich aber mit überschüssigem Kalihydrat nach der Gleichung

$$CH_3NaSO_3 + 3\,KHO = CK_2O_3 + SKNaO_3 + 3\,H_2.$$

Vermindert man die Kalimenge, so tritt eine sehr flüchtige Schwefelverbindung auf, die die Eigenschaften des Methylmcreaptans besitzt

$$2\,CH_3NaSO_3 + 2\,KHO = CK_2O_3 + SNa_2O_3 + 2\,H_2O + CH_4S,$$

aber bei keinem Verhältniss bildet sich die geringste Spur von Methylen. Der Verf. bat noch eine grosse Anzahl anderer Versuche gemacht, um das Methylen zu erhalten, aber alle waren resultatlos. Es bildet sich weder bei trocknen Destillationen, noch bei pyrogenen Reactionen, noch bei den Zersetzungen des Chlormethyls, noch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Methylalkohol, noch bei der Electrolyse der malonsauren Salze. Sehr wahrscheinlich kann es nicht existiren.

3. Das *äthylendisulfosaure Natron* (aus Aethylenbromür und schwefligsaurem Natron dargestellt) liefert Acetylen

$$C_2H_4Na_2S_2O_6 + 2\,KHO = C_2H_2 + 2\,H_2O + 2\,SKNaO_3,$$

aber daneben in Folge secundärer Reactionen eine grosse Menge von Wasserstoff und eine Spur von Phenol.

4. Das *isäthionsaure Kali* liefert ebenfalls Acetylen

$$C_2H_5KSO_4 + KHO = C_2H_2 + 2\,H_2O + SK_2O_3.$$

Daneben tritt gleichfalls sehr viel Wasserstoff und eine Spur Phenol auf.

5. Die Salze der *Acetylensulfosäure* $C_2H_2(H_2O)_2SO_3$ (?) müssten der Analogie nach Kohle liefern

$$C_2H_5KSO_5 + KHO = C_2 + 3\,H_2O + SK_2O_3.$$

Man erhält auch wirklich eine kohlige Masse, aber gleichzeitig bildet sich Wasserstoff, ein kohlensaures Salz, Phenol in ansehnlicher Menge und selbst Benzol. Die Bildung von Phenol und Benzol findet erst bei der Einwirkung des Kalihydrats statt. Bei der Absorption des Acetylens durch rauchende Schwefelsäure entsteht keine Benzolsulfosäure. Um sich davon zu überzeugen, hat der Verf. das Baryumsalz der Acetylensulfosäure mit Jodwasserstoffsäure behandelt. Die benzolsulfosauren Salze liefern beim Erhitzen mit diesem Reagenz auf 280° je nach der Menge desselben entweder Benzol oder Hexylwasserstoff, das acetylensulfosaure Salz dagegen lieferte keine Spur von diesen Kohlenwasserstoffen.

Neue Synthese der Essigsäure aus dem Acetylen.

Von M. Berthelot.

(Compt. rend. 69, 567.)

Um das Acetylen, d. h. Kohlenstoff und Wasserstoff, in Essigsäure zu verwandeln, kann man dasselbe durch Wasserstoffanlagerung in Aethylen überführen, dieses in Alkohol verwandeln und letzteren oxydiren. Einfacher gelingt diese Umwandlung dadurch, dass man das Acetylendichlorid (diese Zeitschr. N. F. 5, 680) entweder mit wässeriger Kalilauge auf ungefähr 230° oder mit alkoholischer auf 100° 10 Stunden lang erhitzt

$$C_2H_2Cl_2 + 3KHO = C_2H_3KO_2 + 2KCl + H_2O.$$

Das Acetylentetrachlorid giebt mit alkoholischem Kali bei 100° eine gewisse Menge von Glycolsäure

$$C_2H_2Cl_4 + 5KHO = C_2H_3KO_3 + 4KCl + 2H_2O$$

mit wässeriger Kalilauge bei 230° entsteht Oxalsäure.

Ueber isomere Chlortoluidine.

Von E. Wroblevsky.

Ich habe durch Chloriren des Acettoluids ein *Chlortoluidin* erhalten (diese Zeitschr. N. F. 5, 322), das natürlich vom Chlortoluidin verschieden ist, welches man durch Reduciren von nitrirtem Chlortoluol erhält[1]).

Reines Chlortoluol wurde allmälig mit Salpetersäure von 1,475 spec. Gew. versetzt und das in bekannter Weise gereinigte Nitroproduct fractionirt destillirt, indem zwischen je 1° aufgefangen wurde. Nach 26maliger Destillation schied sich die Masse in 2 Portionen, von denen die eine bei 243°, die andere bei 253° kochte. Beide Antheile erstarrten nicht bei — 13°. Die erstere hatte ein spec. Gew. = 1,307, die andere von 1,3259 bei 18°. Wir bezeichnen den bei 243° siedenden Antheil als α Chlornitrotoluol, den andern als $\beta\, C^7H_6Cl(NO_2)$.

1) Vergl. die vorläufige Notiz von Henry und Radziszewski (diese Zeitschr. N. F. 5, 542). — Schon vor längerer Zeit habe ich Versuche anstellen lassen über das Chlortoluidin aus Chlornitrotoluol. Das ursprüngliche Ziel — ein isomeres Toluidin zu bereiten — wurde aufgegeben, theils mit Rücksicht auf die Publicationen Hübner's über Paratoluidin, wesentlich aber, weil schon der erste oberflächliche Versuch gezeigt hatte, dass das Chlortoluidin ein Gemenge ist. Die von Kuhlberg und mir aufgefundenen Thatsachen bei der Nitrirung von Kohlenwasserstoffen (s. S. 521—526 dieses Jahrg.) liessen etwas Aehnliches beim Chlortoluol voraussehen und Herrn Wroblevsky hat auf meine Veranlassung diese Vermuthung experimentell bestätigt. F. Beilstein.

α $C_7H_6Cl(NO_2)$ und *β* $C_7H_6Cl(NO_2)$ wurden mit rauchender Schwefelsäure erwärmt und die entstandene *Sulfosäure* an Baryt gebunden.

α $(C_7H_5ClNO_2.SO_3)_2Ba + 4 H_2O$ wird leicht rein in Nadeln erhalten, die in Wasser wenig löslich sind. — Das Baryumsalz der β Säure ist so leicht in Wasser löslich, dass ich es einstweilen nichtrein habe erhalten können.

α Chlortoluidin (flüssig) aus α $C_7H_6Cl(NO_2)$ mit Sn und HCl bereitet ist *flüssig*, farblos, bräunt sich an der Luft und hat einen schwachen, toluidinähnlichen Geruch. Spec. Gew. = 1,1855 (bei 20°). Siedep. = 238°, erstarrt nicht bei — 14°. In Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Weingeist.

Das *salzsaure Salz* α $C_7H_8ClN.HCl + H_2O$ ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in farblosen, glänzenden prismatischen Krystallen. Sublimirt wie Salmiak.

Das *salpetersaure Salz* α $C_7H_8ClN.HNO_3$ krystallisirt prismatisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 179°. 100 Th. Wasser lösen bei 17° 2,855 Th. Salz.

β Chlortoluidin (festes) wird anfangs flüssig erhalten, weil es kaum gelingt durch Fractioniren beide Chlornitrotoluole völlig zu trennen. Beim Stehen, oder rascher durch Abkühlen erstarrt aber die Base und man filtrirt sie rasch, auf einem kalt gehaltenen Filter, nach Bunsen ab. Hierbei wird eine geringe Menge eines Oeles entfernt, wahrscheinlich eine Lösung des β Chlortoluidins in α Chlortoluidin. Wenigstens wird dieses durch den unsteten Siedepunct (237 bis 242°) und das spec. Gew. = 1,203 bei 19° wahrscheinlich gemacht.

Das abfiltrirte β Chlortoluidin wird abgepresst, destillirt und aus wässerigem Weingeist umkrystallisirt.

β Chlortoluidin krystallisirt in prachtvollen, perlmutterglänzenden, farblosen, grossen Blättern. Es schmilzt bei 83° und siedet bei 241°. Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist und hat einen schwachen Geruch. Seine Salze krystallisiren ausgezeichnet.

β $C_7H_8ClN.HCl$ bildet prächtige, farblose, perlmutterglänzende Blätter, mit zugespitzten Enden. Es sublimirt wie Salmiak, ist aber in Wasser bedeutend weniger löslich, als das entsprechende α Salz.

β $C_7H_8ClN.HNO_3$ krystallisirt ebenfalls leicht in grossen, glänzenden Tafeln. Es schmilzt unter Zersetzung bei 169°. 100 Th. Wasser lösen bei 17° = 5,014 Th. Salz.

St. Petersburg, October 1869.

Beiträge zur Kenntniss der Schwefelstickstoffsäuren. Von Ad. Claus und S. Koch. — Werden neutrale Lösungen von salpetrigsaurem Kali und schwefligsaurem Kali zusammengegossen, so tritt je nach den Umständen bald nach längerer, bald nach kürzerer Zeit Trübung ein, dann erfolgt Ausscheidung grösserer Mengen feiner, nadelförmiger Krystalle und zugleich nimmt die Anfangs neutrale Lösung alkalische Reaction an, die proportional der vermehrten Krystallisation stärker wird. Bei Anwendung

concentrirter Lösungen erfolgt diese Reaction schon nach 1—2 Minuten, nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit zu einem ganz dicken Brei erstarrt, der sich kaum mehr bewegen lässt, und in Verbindung damit ist eine Temperaturerhöhung, die bis über 80° C. steigen kann, erzeugt worden. Beim Vermischen verdünnter Lösungen geht die Krystallbildung viel langsamer vor sich, so dass oft noch wochenlang aus den, von den zuerst entstandenen Krystallen abfiltrirten, Mutterlaugen Ausscheidungen stattfinden, und eine Temperaturerhöhung ist kaum nachzuweisen, dagegen tritt die alkalische Reaction auch hier regelmässig ein. Allein diese Ausscheidungen bestehen nicht *immer* aus *nur einer einzigen* Schwefelstickstoffverbindung, sondern sie sind in vielen Fällen Gemenge mehrerer Salze, die man dann schon meistens mit blossem Ange an ihrer verschiedenen Krystallform unterscheiden kann. Und ob sich solche Gemenge bilden und welcher Natur die in ihnen befindlichen Salze sind, oder ob nur *eine* bestimmte Verbindung erzeugt wird, das scheint lediglich von den Mengenverhältnissen abhängig zu sein, in denen schwefligsaures und salpetrigsaures Kali angewendet werden. — Das oben erwähnte, in feinen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Salz haben die Verf. bis jetzt bei Anwendung *aller beliebigen* Mengenverhältnisse ber beiden Componenten, und ebenso bei allen verschiedenen Concentrationen der Lösungen stets erhalten; und zwar ist es regelmässig in den *zuerst* entstehenden Ausscheidungen enthalten. In grösseren Mengen jedoch und als *einziges* Product tritt es nur dann auf, wenn ein bedeutendes *Uebergewicht* von schwefligsaurem Kali mit salpetrigsaurem zusammengebracht wird. — Die Verf. haben dieses Salz und die aus ihm entstehenden Derivate zunächst studirt und dabei gefunden, dass man bei seiner Darstellung die günstigste Ausbeute erzielt, wenn 3 Aequivalente (4 Mol.) schwefligsaures Kali auf 1 Aequivalent salpetrigsaures Kali in ziemlich concentrirter Lösung zur Reaction gebracht werden. In Betreff der Concentration verfahren die Verf., so dass 100 Grm. Aetzkali in 200—250 Ccm. Wasser gelöst und nach dem Neutralisiren dieser Flüssigkeit mit schwefliger Säure, 25 Grm. salpetrigsaures Kali, in 100 Ccm. Wasser gelöst, zugesetzt werden. Die Abscheidung erfolgt unter diesen Umständen schon nach 2—3 Minuten und nimmt so schnell zu, dass man das Gefäss umdrehen kann, ohne dass Etwas herausfliesst. Man thut gut, die Krystalle möglichst schnell, noch ehe die Ausscheidung beendigt ist, von der alkalischen Mutterlauge zu trennen, weil, wenn dieses nicht geschieht, das ursprünglich gebildete Salz in Folge der stärkeren Erwärmung der Flüssigkeit leicht theilweise Zersetzung erleidet. — Die Verf. bezeichnen die so erhaltene Schwefelstickstoffverbindung ihrer Zusammensetzung nach als:

Tetrasulfammonsaures Kali, $K_4HNS_4O_{12} + 3H_2O. = 4\left(S{OK \atop O_2}\right)'_{.}NH.$

Das Salz bildet sich nach folgender Gleichung: $4(K_2SO_3) + KNO_2 + 3(H_2O) = 5(KHO) + K_4HNS_4O_{12}$.

Da sich das nach dieser Gleichung freiwerdende *Alkali*, wegen Zersetzung des Salzes, nicht mit Säuren titriren liess, haben die Verf. die Oxydirbarkeit eines Gemisches von schwefligsaurem und salpetrigsaurem Kali *vor* der Bildung des tetrasulfammonsauren Salzes, und *in verschiedenen Studien während* seiner Bildung ausgeführt. Als Oxydationsmittel diente eine Lösung von übermangansaurem Kali: 30 Ccm. einer Lösung von schwefligsaurem Kali, von der 1 Ccm. 36 Ccm. Chamäleonlösung zur vollständigen Oxydation brauchte, wurden mit 5 Ccm. einer salpetrigsauren Kali-Lösung gemengt, die in einem Ccm. 125 Ccm. derselben Chamäleonlösung entsprach. Von diesem Gemisch erforderte also, so lange noch keine Umsetzung der beiden Salze stattgefunden hatte, 1 Ccm. 48,8 Ccm der Titreflüssigkeit zur Oxydation. — Nach etwa 5 Minuten war in der gemengten Lösung des schwefligsauren und salpetrigsauren Salzes eine schwache Abscheidung erfolgt: 1 Ccm. derselben brauchte bei der Titration, die unter sehr vorsichtigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ausgeführt wurde, nur 33 Ccm. der Chamäleonlösung. Nach 10 Minuten ge-

nügten zur Oxydation von 1 Ccm. 31 Ccm., nach 20 Minuten 24,5 nach 30 Minuten 24,1, nach 45 Minuten 24, nach einer Stunde 23, endlich nach dem Stehen über Nacht (etwa nach 16 Stunden) 12 Ccm. und nach weiteren 24 Stunden 6 Ccm. der Chamäleonlösung, um eine bleibende Röthung zu bewirken, damit war aber das Gemenge zu einem so dicken Brei erstarrt, dass man es mit der Pipette nicht mehr direct ausmessen konnte, sondern erst die Flüssigkeit von den Krystallen abfiltriren musste. — Versuche mit dem trocknen tetrasulfammonsauren Kali in Betreff seiner Oxydirbarkeit durch Chamäleon gaben keine bemerkenswerthen Resultate: sie zeigten nur, dass in der *Kälte* die Oxydation nicht erfolgt, sondern erst beim *Erwärmen* und erst nach Zusatz eines geringen Säureüberschusses eintritt, wobei zuletzt aller Schwefel zu Schwefesäure oxydirt wird. — Das tetrasulfammonsaure Kali ist ein sehr wenig beständiger Körper, der sich selbst im trocknen Zustand nur kurze Zeit unverändert aufbewahren lässt. In der Regel ist schon am zweiten Tag nach der Darstellung, oft noch schneller, die Zersetzung erfolgt, die sich durch stark saure Reaction zu erkennen giebt. — Noch leichter tritt dieselbe bei Gegenwart von Wasser ein, und man braucht nur die auf einem Filter gesammelten Krystalle mit kaltem Wasser zu übergiessen, um schon nach wenigen Minuten in dem ablaufenden Wasser die saure Reaction nachweisen zu können. Mit einer verdünnten Aetzkali-Lösung übergossen, hält sich das Salz noch am längsten, aber auch in diesem Fall bedarf es nur des Erwärmens, nicht einmal bis zum Kochen, um ebenfalls schnell die Zersetzung herbeizuführen. Durch Zusatz von Säuren erfolgt noch schneller Veränderung; allein ein *vollständiger* Zerfall des Salzes, bei dem keine andere Schwefelstickstoffverbindung wieder entsteht, sondern nur Schwefelsäure, wird erst durch lange anhaltendes Kochen mit *verdünnten* Säuren oder durch Erwärmen mit *concentrirten* Säuren bewirkt. In *keinem Fall* aber entsteht dabei wieder eine *Sauerstoffverbindung* des Stickstoffs, etwa Stickoxyd etc., sondern *aller* Stickstoff geht dabei in *Ammoniak* über. In ähnlicher Weise erfolgt beim raschen Erhitzen des wasserhaltigen Salzes eine vollkommene Zersetzung, bei welcher *schwefelsaures Kali* zurückbleibt; das getrocknete, *wasserfreie* Salz dagegen giebt beim Erhitzen über 200° C. neben schwefelsaurem Ammoniak *Stickstoffgas* und *schweflige Säure* aus, während schwefelsaures Kali zurückbleibt; bei der trockenen Destillation mit Natron-Kalk endlich entweicht *aller* Stickstoff als *Ammoniak*. — In den oben angeführten Fällen, (beim freiwilligen Zerfallen der trocknen Substanz, bei längerer Berührung derselben mit Wasser, beim Kochen derselben mit verdünnter Kalilauge,) erfolgt die Zersetzung immer in der Weise, dass sich das Molekül des tetrasulfammonsauren Kalis in ein Molekül saures schwefelsaures Kali und ein, nur 3 Schwefelatome enthaltendes Molekül einer neuen Schwefelstickstoffverbindung unter Aufnahme eines Moleküls Wasser spaltet. Verf. bezeichnen das letztere, neue Salz mit dem Namen: *Trisulfammonsaures Kali* $3\left(\mathrm{S}^{\mathrm{OK}}_{\mathrm{O_2}}\right)\mathrm{.NH_2}$ (Fremy's sulfammonsaures Kali), seine Bildung aus dem tetrasulfammonsauren Salz durch die Einwirkung von Wasser ist ausgedrückt in der Gleichung:

$$4\left(\mathrm{S}^{\mathrm{OK}}_{\mathrm{O_2}}\right)\mathrm{.NH} + \mathrm{H_2O} = 3\left(\mathrm{S}^{\mathrm{OK}}_{\mathrm{O_2}}\right)\mathrm{NH_2} + \mathrm{KHSO_4},$$

während natürlich bei der Bildung durch kochende Kalilauge nicht *saures*, sondern *neutrales schwefelsaures Kali* entsteht. Das trisulfammonsaure Kali wird bei diesen Reactionen in Form von, in kaltem Wasser unlöslichen, Krystallnadeln erhalten, die denen des ersten Salzes vollkommen ähnlich sind, die aber mit kaltem Wasser, ohne sich zu verändern namentlich ohne saures schwefelsaures Kali abzugeben, behandelt werden können, und die sich in verdünnter Kalilauge beim Kochen unverändert lösen und aus dieser Lösung beim Erkalten unverändert, oft in 2—3 Linien langen Nadeln, wieder ausfallen. Auch in reinem Wasser kann man

die Krystalle durch Erwärmen lösen, aber das gelingt nur, wenn man sehr vorsichtig bis kaum zu 40° C. die Temperatur steigen lässt; sowie die Flüssigkeit heisser wird, nimmt sie saure Reaction an und es ist dann unter Zersetzung des trisulfammonsauren Kalis ein neues Schwefelstickstoffsalz gebildet. — Das beste Verfahren zur Gewinnung dieses Salzes ist die, nach den oben gegebenen Verhältnissen schwefligsaures und salpetrigsaures Kali zu mischen und nach etwa einer Stunde, wenn die Ausscheidung schon ziemlich bedeutend und auch die alkalische Reaction schon stark geworden ist, das Gemisch im Wasserbade zu erwärmen. In der Regel löst sich die ganze Ausscheidung dabei wieder auf; ist dieses nicht der Fall, so setzt man noch etwas Wasser hinzu, bis eine klare Lösung entsteht, und aus dieser fällt dann beim Erkalten das Salz in schönen Krystallnadeln aus. — Das *reine trisulfammonsaure Kali* liefert bei seiner Zersetzung in höherer Temperatur, entgegen der Angabe von Fremy, *keine Spur einer Sauerstoffverbindung des Stickstoffs*, ebensowenig wie das tetrasulfammonsaure Salz. Die Zersetzungsproducte beim Erhitzen sind: *Schwefelsaures Kali*, *Schwefelsäure*, *schwefelsaures Ammoniak* und *schweflige Säure*. Concentrirte Schwefelsäure und ebenso Salpetersäure wirken in der Kälte nur sehr langsam auf das Salz ein, beim Erwärmen lösen sie es ohne Gasentwicklung auf und führen es in schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak über. — Eine Lösung des trisulfammonsauren Kalis in 30–40° warmem Wasser giebt mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen weissen, dicken Niederschlag, der jedoch nicht von bestimmter Zusammensetzung zu sein scheint. Mit keinem andern Metallsalz lässt sich durch doppelten Umtausch ein unlösliches Salz erhalten. — Die von Fremy mit Chlorbarium erhaltene krystallinische Baryt-Kali-Verbindung konnte mit dem *reinen* Salz nicht erhalten werden; selbst durch Zusatz von Aetzbarytlösung wird kein Niederschlag erzeugt. — Mit salpetersaurem Silberoxyd tritt auch beim Kochen keine bemerkbare Reaction ein. — Salpetersaures Quecksilberoxydul wird jedoch nach einiger Zeit schon in der Kälte zersetzt unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers. — Beim Kochen mit reinem, oder noch besser mit etwas angesäuertem Wasser spaltet sich das Salz in saures schwefelsaures Kali und ein neues Schwefelstickstoffsalz:

$3\left(S{OK \atop O_2}\right).NH_2 + H_2O = 2\left(S{OK \atop O_2}\right).NH_3 + KHSO_4$. Verf. nennen dieses Salz seiner Zusammensetzung entsprechend: *disulfammonsaures Kali*. Es scheidet sich aus der heissen, wässrigen Flüssigkeit beim Erkalten in ganz charakteristischen Formen aus. — Betrachtet man einen Tropfen der heissen Lösung während des Erkaltens unter dem Mikroskop, so erscheinen die zuerst anschiessenden Krystalle als ganz regelmässig gebildete, sechsseitige Täfelchen von 4 gleichgrossen, *stumpfen* und 2 ebenfalls gleichen, sich gegenüberliegenden, *spitzen* Winkeln. Die Kryställchen wachsen, namentlich wenn die Lösung langsam in einem flachen Schälchen erkaltet, zu vollkommen regelmässig ausgebildeten, sechsseitigen, pyramidal zugespitzten Säulen heran, die in der Form aufs evidenteste Augitkrystallen gleichen. — Die Ktystalle enthalten kein Krystallwasser, sie lassen sich, ohne die geringste Veränderung zu erleiden, bis auf 150° C. im Luftbad erhitzen. Es ist dies das von Fremy als *sulfamidinsaures Kali* beschriebene Salz. Doch ziehen Verf. es vor, das Salz mit dem Namen *disulfammonsaures Kali* zu bezeichnen, um seine Constitution und seinen Zusammenhang mit den beiden zuerst beschriebenen Salzen dadurch anzudeuten. — Durch concentrirte Säuren wird das trockne disulfammonsaure Kali in der Kälte fast gar nicht, oder doch nur sehr langsam angegriffen, beim Erwärmen löst es sich ohne jede weitere Erscheinung darin auf und ist dann in schwefelsaures Kali und Ammoniak verwandelt. In kaltem Wasser ist das disulfammonsaure Kali im Ganzen schwer löslich. Giesst man zu einer heissgesättigten wässrigen Lösung einige Tropfen einer concentrirten Kalilauge, so erfolgt fast augenblicklich eine Krystallisation des Salzes. Aus concentrirten, heissgesättigten

Lösungen fällt Bleizuckerlösung einen weissen Niederschlag, Bleiessig auch aus ganz verdünnten Lösungen. — Mit Chlorbarium setzt sich das reine Kalisalz *nicht* um. — Von den *Sulfammonsäuren* unbedingt in ganz *wesentlicher Weise* verschieden sind die übrigen Schwefelstickstoffverbindungen, deren Säuren Fremy mit dem Namen *Sulfazinsäure, Sulfazotinsäure* u. s. w. bezeichneit. Aus den Reactionen der *nicht vollkommen gereinigten* Verbindungen geht schon hervor, dass *ihre Zusammensetzung von der der Sulfammonsäuren ganz beträchtlich abweicht.* Dafür spricht, dass sie zum Theil beim Kochen mit Wasser, zum Theil beim Erhitzen an der Luft oder beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder mit Salpetersäure *Stickoxydgas* entwickeln und dass sie bei der Einwirkung von Natronkalk in höherer Temperatur entweder nur *einen Theil* ihres Stickstoff-Gehaltes in Form *von Ammoniak* austreten lassen oder überhaupt *gar kein Ammoniak* liefern. Beim Einleiten von schwefliger Säure in eine *concentrirte, stark alkalisch gemachte* Lösung von salpetrigsaurem Kali z. B. scheidet sich ein in feinen, perlmutterglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz aus, das Fremy als *sulfazinsaures Kali* beschrieben hat. Uebergiesst man dieses nach dem Filtriren und Trocknen etwa mit dem 3—4 fachen Volum Wasser und erwärmt, so tritt, noch ehe die Flüssigkeit zum Sieden kommt und bevor noch das Salz in einigermaassen beirächtlicher Menge gelöst ist, von den Krystallen aus auf einmal eine höchst stürmische Entwicklung von Stickoxydgas ein; die Krystalle verschwinden dabei sehr schnell und aus der Lösung, die von saurem schwefelsauren Kali eine stark saure Reaction erhalten hat, fallen beim Erkalten Krystalle von *disulfammonsaurem Kali* heraus. In gleicher Weise bewirkt der Zusatz von stärkeren Säuren eine solche Stickoxydgasentwicklung augenblicklich. Behandelt man das abfiltrirte Salz mit kaltem Wasser, so löst sich ein Theil darin zu einer mehr oder weniger stark alkalisch reagirenden Lösung auf. Ein anderer bald grösserer, bald kleinerer Theil der Krystalle aber bleibt, im kalten Wasser fast vollkommen unlöslich, zurück; und dieser Theil wurde durch die Analysen als *trisulfammonsaures Kali* erkannt. Aus der wässrigen, alkalisch reagirenden Lösung, wenn sie nicht durch langes Auswaschen zu sehr verdünnt ist, scheiden sich in der Regel nach kurzer Zeit wiederum schöne, grosse Krystalle ab, die aber nicht mehr das ursprüngliche Salz sind, da sie weder für sich, noch nach Zusatz von trisulfammonsaurem Kali. beim Erhitzen mit Wasser eine Stickoxydentwicklung liefern. Diese Krystalle sind aber auch *nicht immer die gleiche Verbindung*, sondern je nachdem die Lösung *mehr oder weniger stark alkalisch* war, sind sie von *verschiedener Form* und *Zusammensetzung*. — Namentlich *eine Krystallform* ist gut charakterisirt und leicht zu erhalten, wenn man recht gut ausgepresstes, also von anhängendem Kali möglichst befreites, sulfazinsaures Kali mit wenig kaltem Wasser schüttelt und filtrirt. Aus der Lösung fallen dann schon nach 2—3 Stunden grosse, glänzende, durchsichtige Krystalle heraus, die als sehr stark verlängerte Octaëder mit meistens abgerundeten stumpfen Winkeln erscheinen, so dass sie an die Form von Wetzsteinen erinnern. Dieses Salz ist wohl das nämliche, welches Fremy *neutrales sulfazotinsaures Kali* nennt; allein die von den Verf. bei der Analyse erhaltenen Resultate stimmen mit Fremy's Angaben durchaus nicht überein. Bei den freiwilligen Zersetzungen des Salzes, ebenso wie beim Kochen seiner wässrigen Lösung bildet sich nun wieder die Kaliverbindung einer *neuen* Säure, wie schon von Fremy für das neutrale sulfazotinsaure Kali angegeben worden ist. Es geht aus dem Vorhergehenden hervor, dass diese Verbindungen eine *bedeutend geringere Beständigkeit*, als die Sulfammonsäuren, besitzen und dass sie wenigstens *einen Theil* ihres *Stickstoffs* in *anderer* Weise, als *jene*, gebunden enthalten.

(Ber. d. naturf. G. Freiburg i. Br. 5, 65 u. 81.)

Ueber die Basen der Picolinreihe. Von Adolf Baeyer. — In der ersten Mittheilung über die Bildung des Picolins hat Verf. mitgetheilt, dass sich diese Base aus dem Acroleinammoniak bildet. Man erhält sie ebenfalls, wenn man Tribromallyl mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit stark erhitzt. Die Reaction erfolgt in zwei Absätzen, zuerst bildet sich das von Simpson entdeckte Dibromallylamin und dann Picolin: $2C_3H_5Br_3 + NH_3 = N(C_3H_4Br)_2H + 4HBr = NC_6H_7 + 6HBr$.

Der Verf. giebt dem Picolin die Formel: $N\overset{-C_3H_4}{\underset{=C_3H_3}{}}\!>$.

Die vor einiger Zeit von Ador und dem Verf. aus dem Aldehydammoniak erhaltene Basis, die Verf. Aldehydin genannt hat, ist ohne Zweifel ein Homologes des Picolins. Alle Chemiker, welche diesen Körper früher allerdings nur in geringer Menge beobachtet haben, bemerkten die Aehnlichkeit im Geruche mit den Basen des Dippel'schen Oeles. Das Auffallendste bei der Bildung des Aldehydins war bisher, dass die einfachste, aus dem Aldehyd entstehende sauerstofffreie Base 8 Atome Kohlenstoff enthält; dieser Umstand wird aber durch Kekulé's schöne Entdeckung, dass der Acraldehyd mit dem Crotonaldehyd identisch ist, aufgeklärt. Bei der Bildung des Aldehydins treten offenbar zuerst zwei Aldehyde zusammen und geben Crotonaldehyd und dieser giebt mit Ammoniak eine basische Verbindung, die schon von mehreren Chemikern, zuletzt von Schiff untersucht und Oxytetraldin genannt worden ist. Der Crotonaldehyd verhält sich danach grade wie sein Homologes, das Acrolein:

$$2C_3H_4O + NH_3 = C_6H_9NO + H_2O;\quad 2C_4H_6O + NH_3 = C_8H_{13}NO + H_2O$$

Acrolein — Acroleinammoniak — Crotonaldehyd — Oxytetraldin.

Es sind diese sauerstoffhaltigen Basen, wie schon von andern Beobachtern bemerkt worden ist, ganz verschieden von dem Aldehydammoniak und bilden eine besondere Klasse, die man nach Schiff Oxaldine nennen kann. Die höheren Glieder der Oxaldine entstehen gewiss durch eine weitere Condensation.

Erhitzt man nun diese Oxaldine, so verlieren sie Wasser und geben eine Base der Picolinreihe:

$$C_6H_9NO = C_6H_7N + H_2O;\quad C_8H_{13}NO = C_8H_{11}N + H_2O$$

Acroleinammoniak — Picolin — Oxytetraldin — Collidin (Aldehydin).

Das Aldehydin ist nach dieser Entstehung als ein Homologes des Picolins zu betrachten, und seine Eigenschaften machen dies auch im höchsten Grade wahrscheinlich. Es riecht ähnlich, aber angenehmer wie das Picolin, ist ein Oel, das sich in Wasser nicht löst und mit Säuren schwierig krystallisirende Salze bildet. Es siedet bei 178–180°, wird durch Kochen mit Salpetersäure nicht verändert, bräunt sich beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure nur langsam, fällt salpetersaures Blei, aber nicht essigsaures. Das salzsaure Salz krystallisirt in zerfliesslichen Nadeln, das Platindoppelsalz in grossen Krystallen. Diese Eigenschaften stimmen genau mit denen des Collidins überein, das bei 179° siedet, nur im Verhalten gegen Quecksilberchlorid hat Verf. eine Verschiedenheit bemerkt. Salzsaures Collidin soll mit Quecksilberchlorid einen voluminösen Niederschlag geben, salzsaures Aldehydin giebt aber damit nur eine wieder verschwindende Trübung. Da Verf. kein Collidin zum Vergleich zu Gebote stand, so lässt er es dahingestellt, ob beide Basen identisch sind, jedenfalls ist das Aldehydin aber ein Homologes des Picolins und vom Collidin vielleicht in ähnlicher Weise unterschieden, wie das Aethyl von dem Dimethylbenzol. Verf. will es daher Aldehyd-Collidin nennen und macht darauf aufmerksam, dass die Chinoline aus Steinkohlentheer und aus Cinchonin auch nicht identisch sind. In Bezug auf die chemische Constitution zeigt das Picolin grosse Aehnlichkeit mit dem Chinolin. Nach Versuchen, die Verf. mit Picolin angestellt hat, giebt Picolin unter ähnlichen Umständen einen

fuchsinähnlichen Farbstoff wie das Chinolin, leider ist aber das Picolinroth im Lichte unbeständig wie das Chinolinblau. (Deut. chem. G. Berlin, 1869, 398.)

Ueber das Cinchonin-Chinolin. Von N. Lubavin. — *Chinolinsulfosäure* bildet sich, wenn man Chinolin mit einem Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure mehrere Tage im Wasserbade erhitzt. Die aus dem in Warzen sich abscheidenden Barytsalz erhaltene Säure ist in kaltem Wasser schwerlöslich und krystallisirt aus heissem in schönen grossen Krystallen, die kein Krystallwasser enthalten. Die Säure hat die Zusammensetzung $NC_9H_6.SO_2OH$ und ist in Alkohol leicht, in Aether unlöslich. Das in Wasser schwer lösliche Barytsalz scheidet sich beim Eindampfen in warzigen Krusten aus und zeigt die Zusammensetzung $(NC_9H_6SO_2.O)_2Ba$. Das Silbersalz krystallisirt in Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind. Die Sulfochinolinsäure ist eine sehr beständige Verbindung. Beim Schmelzen mit Kali bilden sich Chinolindämpfe und eine schwarze armorphe Masse.[1] — *Tribromchinolin* entsteht, wenn man Chinolin Bromdämpfen aussetzt. Das Brom scheint sich zuerst hinzuzuaddiren und dann erst zu substituiren. Behandelt man die Masse nach einiger Zeit mit Alkohol, so erhält man das Tribromchinolin in farblosen, seideglänzenden Nadeln, die bei 173—175° schmelzen und sich auf dem Platinblech erhitzt ohne Rückstand verflüchtigen. In Wasser ist es unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem aber leicht löslich. In concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure ist es leicht löslich und wird daraus durch Wasser als voluminöser weisser Niederschlag gefällt. Silberoxyd wirkt auf die alkoholische Lösung nicht ein, mit Kali geschmolzen, giebt es dieselben Färbungen wie Chinolin. Erhitzt man Sulfochinolinsäure mit Wasser und Brom im Wasserbade, so spaltet sich Schwefelsäure ab und es entsteht ein gebromtes Chinolin, dessen Bromgehalt zwischen dem Tri- und Tetrabromchinolin liegt. Eine gebromte Sulfosäure bildet sich dabei gar nicht und es scheint, als ob das erste Product der Einwirkung des Broms gleich Tribromchinolin ist. Diese leichte Abspaltung der Schwefelsäure durch Brom findet sich auch bei den Sulfosäuren der Benzolgruppe. Kalium und Natrium wirken in der Kälte nicht auf Chinolin, beim Erhitzen bildet sich ein leicht veränderlicher rother Körper, es tritt dabei aber keine Wasserstoffentwicklung auf. Rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht, beim Erhitzen entwickeln sich rothe Dämpfe und es bildet sich ein gelber amorpher Körper. Chromsaures Kali und Schwefelsäure scheinen bei mehrstündigem Erhitzen Chinolin nicht anzugreifen, nach dem Erkalten scheiden sich characteristische goldgelbe Nadeln von chromsaurem Chinolin aus. Concentrirte Kalilauge zersetzt Chinolin nicht beim Erhitzen, schmelzendes Kali giebt damit eine grünblaue Färbung, welche beim Auflösen in Wasser unter Abscheidung eines amorphen braunen Körpers verschwindet.

(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 400.)

Ueber die Destillationsproducte des Rohspiritus. Von G. Krämer und A. Pinner. — Durch die in neuester Zeit so sehr vervollkommneten Destillationsapparate gelingt es, bei der Rectification des Rohspiritus von dem Alkohol eine sehr geringe Menge Flüssigkeit (auf dreissigtausend Quart etwa zwei Quart) zu trennen, die gleich zu Anfang, sobald der Wasserdampf in die Blase dringt, übergeht, und sich durch ihren Geruch als hauptsächlich Aldehyd enthaltend, characterisirt. Gegen Ende der Destillation geht wieder eine ölige Flüssigkeit über, deren Menge bei den verschiedenen Spiritussorten bedeutenden Schwankungen unterliegt und vielleicht durchschnittlich zu fünfzig Quart per funfzehntausend Quart Rohspiritus angenommen werden kann. Dieser Nachlauf kommt, wenn grössere

1) Picolin giebt auch eine Sulfosäure, wenn man es mit rauchender Schwefelsäure auf 250° erhitzt. Baeyer.

Mengen davon angesammelt sind, von neuem auf die Blase. Durch vorsichtige Destillation wird aus ihm noch eine grosse Menge hochgrädigen Alkohols gewonnen, dann eine constante bei 88—89° siedende Flüssigkeit, die eine ölige Beschaffenheit besitzt und mit Wasser noch mischbar ist, endlich ein milchig-trübes Destillat, das sich bei ruhigem Stehen in zwei Schichten theilt, von denen die untere Wasser, die obere käufliches Fuselöl ist.

Die Fractionirung des Vorlaufs ergab zunächst Aldehyd in nicht unbeträchtlicher Menge, Alkohol und schliesslich eine Flüssigkeit von äusserst stechendem Geruch, die sich in Wasser zwar löst, aber nicht damit mischbar ist (?). In der Blase bleibt ein brauner öliger Rückstand, der eine an Essigsäure gebundene Base enthält, welche durch Destillation mit Kalk erhalten werden kann. Leider tritt die stechend riechende Flüssigkeit, sowie die Base in äusserst geringer Menge auf. Die Base namentlich bietet der Untersuchung noch die Schwierigkeit, dass sie, wie es scheint, leicht Ammoniak abspaltet.

Die Bestandtheile des Vorlaufs variiren sehr je nach dem Rohspiritus und nach der Behandlungsweise des letzteren. Ein aus der Fabrik von D. Götte & Zimmermann in Halberstadt bezogener Vorlauf, der, wie die Verf. glauben, seinen Ursprung Melassespiritus verdankt, enthält neben Aldehyd zunächst eine bei 76—78° siedende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, die nach der vorläufigen Untersuchung eine lose Verbindung von Alkohol und einem aldehydartigen Körper ist; ferner ist in grosser Menge Acetal $\begin{matrix}CH_3\\CH(OC_2H_5)_2\end{matrix}$ darin enthalten, das durch seinen Siedepunct (103—105°), durch seine mit der Theorie hinreichend stimmende Dampfdichte 57,8 (59, H = 1) und durch eine Analyse als solches identificirt worden ist. Ausserdem enthält jener Vorlauf ein noch höher siedendes Oel in sehr geringer Menge, dessen Natur noch nicht erkannt werden konnte.

Die Verf. haben eine bei 88—89° siedende Flüssigkeit, die sie den Vorlauf des Fuselöls nennen, genauer untersucht. Nachdem aus ihm die grossen Mengen Wassers entfernt worden waren, wobei Behandlung mit Chlorcalcium und mit Kaliumcarbonat am schnellsten zum Ziele führte, blieb eine Flüssigkeit, die bei 82° zu sieden begann und bei 116° fast bis zum letzten Tropfen überdestillirt war. Ein langsames Destilliren führte nur unvollständig zur Trennung der Bestandtheile dieser Flüssigkeit. Es zeigten sich constante Siedepuncte bei Gemischen beider Alkohole. So wurde ein Siedepunct beobachtet bei 102—104°, allein eine von dieser Flüssigkeit genommene Dampfdichte ergab die Zahl 34,1 (H = 1, Propylalkohol = 30, Butylalkohol = 37). Die Verf. liessen nun auf etwa 300 Gr. dieses Gemisches 25 Gr. Natrium einwirken und destillirten den unangegriffenen Theil des Alkohols aus dem Oelbade ab. Derselbe siedete jetzt bei 107—108°. Durch abermalige partielle Einwirkung von Natrium wurde der Siedepunct nicht mehr geändert. Es wurden nun grössere Mengen der bei 107—108° siedenden Fraction zur Darstellung der Säure und des Essigäthers verwendet. Die Siedepuncte der erhaltenen Flüssigkeiten stimmten mit den von Würtz für *Butylalkohol* u. s. w. angegebenen überein. Die Analyse des aus dem Alkohol dargestellten buttersauren Silbers ergab die Zahl 55,63 (ber.: 55,38.

(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 401.)

Zur Geschichte der Monobrombenzolsulfosäure. Von B. Genz. — Der Verf.[1] schloss Benzolsulfosäure, Brom und Wasser und zwar je ein Molecül Säure und Brom in Röhren ein, die 4—5 Stunden lang im Oelbade der Temperatur von 150° C. ausgesetzt wurden. In den erkalteten Röhren zeigte sich beim Oeffnen eine nicht unerhebliche Gasentwicklung; in der

1) Vergl. die Darstellung derselben Säure durch A. R. Garrick, diese Zeitschr. N. F. 5, 549.

farblosen oder hellroth gefärbten Flüssigkeit war ein weisslich flockiger Körper, vermischt mit einem braunen, theerartig riechenden Producte, sichtbar. Der Inhalt der Röhren wurde filtrirt und das Filtrat in einer Retorte der Destillation unterworfen. Neben Wasser destillirten Brom, Brombenzol und Bromwasserstoffsäure über. In der Retorte blieb ein brauner, syrupartiger Rückstand, der neben Spuren von Bromwasserstoffsäure viel Schwefelsäure enthielt. Der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt, die Schwefelsäure durch Bleicarbonat entfernt und der Ueberschuss von Blei hierauf durch Schwefelwasserstoff beseitigt. Nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs und Eindampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne setzten sich zerfliessliche Krystalle ab, die stark sauer und äusserst hygroskopisch waren. Sie wurden in Wasser gelöst und die Lösung mit kohlensaurem Barium neutralisirt. Die neutrale Flüssigkeit enthielt noch Spuren von Brombarium. Zur Beseitigung dieser Verunreinigung wurde die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft und der Rückstand wiederholt mit siedendem Alkohol behandelt, wodurch vorwiegend Brombarium in Lösung ging. Der Rückstand wurde alsdann in Wasser gelöst und durch wiederholtes Umkrystallisiren schliesslich ein reines Bariumsalz erhalten.

Bariumsalz. $Ba(C_6H_4BrSO_3)_2 + H_2O$.[1] Dasselbe bildet kleine, weisse warzenförmige Krystallmassen, die in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich, in heissem Alkohol fast unlöslich sind. Während des Trocknens zuerst bei 100, später bei 150° C. verlor es 3,15 Proc. Wasser.

Kupfersalz. $Cu(C_6H_4BrSO_3)_2$. Das Bariumsalz wurde in Wasser gelöst und mit schwefelsaurem Kupfer zersetzt. Nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Bariums wurde die Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht und durch mehrmaliges Umkrystallisiren das Kupfersalz rein erhalten. Es krystallisirt in Blättchen von grünlicher Farbe, löst sich mit Leichtigkeit in Wasser und Alkohol.

Ammoniumsalz. Dasselbe bildet Blättchen, die etwas schwer löslich in kaltem Wasser sind.

Ein Theil der Benzolsulfosäure erleidet bei der Darstellung eine Umwandlung. Es wurde bereits der weisslich braunen Flocken gedacht, welche bei der Reaction als Nebenproduct auftreten. Aus diesen lassen sich zwei krystallinische Körper darstellen, von denen der eine in Alkohol schwerer löslich ist und bei 74,5° C. schmilzt.

Die Säure scheint beim Schmelzen mit Kalihydrat nach einem vorläufigen Versuch Resorcin (Vergl. Garrick a. a. O. 550) zu geben.

(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 405.)

Ueber Nitro- und Amidoderivate des Cyannaphtyls. Von A. Welkov. — Durch Destillation des naphtalinsulfosauren Bariums mit Cyankalium, erhielt Verf. die den beiden Naphtalinsulfosäuren entsprechenden isomeren Cyanüre, das *α Cyannaphtyl* und das *β Cyannaphtyl*, die sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol trennen lassen, in dem das bei 305° schmelzende Cyanür schwer löslich ist.

Die *Nitroverbindung* $C_{10}H_6.CN.NO_2$ *des α Cyanürs* krystallisirt leicht aus Alkohol in gelben Nadeln, welche bei 81° schmelzen und bei 74° erstarren. Die *Nitroverbindung* des β Cyannaphtyls krystallisirt aus Alkohol in gelbweissen Blättchen.

Aus der Nitroverbindung des α Cyannaphtyls erhielt Verf. durch Reduction die entsprechende *Amidobase*. Sie ist nur in flüssigem Zustande beobachtet worden, wahrscheinlich ist sie aber ein fester Körper. Ihre Darstellung bietet einige Schwierigkeiten, da die Verbindung leicht zersetzbar ist. Das *salzsaure Salz* $C_{10}H_6(CN)(NH_2),HCl$ *der neuen Base* wurde analysirt. (Deut. chem. G. Berlin, 1869, 407.)

1) Garrick fand $2H_2O$.

Ueber einige Derivate des Bromanilin. Von W. Otto. — *Zweifach gebromtes Diphenyl-sulfocarbamid.* $CS.(C_6H_4Br)_2.H_2.N_2$. Diese Verbindung wurde erhalten durch längeres Kochen einer alkoholischen Lösung von Bromanilin, dargestellt aus gebromtem Acetanilid mit Schwefelkohlenstoff. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Säulen, schmilzt bei 178° C. und erstarrt bei 154°. Ueber 200° erhitzt, beginnt er zu sublimiren. Er ist sowohl im kalten wie heissen Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in siedendem Alkohol.

Zweifach gebromtes Diphenyl-carbamid. $CO.(C_6H_4Br)_2.H_2.N_2$. Wird eine alkoholische Lösung von zweifach gebromtem Diphenyl-sulfocarbamid längere Zeit mit Quecksilberoxyd gekocht, so entsteht eine harzartige weiche Masse, welche nicht analysirt werden kann. Dagegen bildet sich durch längeres Erhitzen von Bromanilin und Harnstoff auf 150—170° zweifach gebromtes Diphenyl-carbamid. Es krystallisirt in kleinen regelmässigen Prismen, welche in kaltem Alkohol und Aether fast unlöslich sind und selbst von siedendem Alkohol nur schwer gelöst werden. Auf 220—225° erhitzt, beginnt dasselbe ohne vorheriges Schmelzen zu sublimiren.

Auf Zusatz von Brom trübte sich eine alkoholische Lösung von Diphenyl-sulfocarbamid sofort unter Ausscheiden kleiner gelber Floken, welche sich nach dem Abfiltriren als reiner Schwefel erwiesen, während sich aus der Lösung nach einiger Zeit Krystalle abschieden. Es entsteht hier zweifach gebromtes Diphenyl-carbamid. Beim Kochen mit Kalilauge wurde die Verbindung zersetzt und daraus Bromanilin zurückgebildet, indem der substituirte Harnstoff die dieser Körperclasse eigenthümliche Umbildung erleidet. Der so erhaltene Körper krystallisirt in kleinen Nadeln, welche schon bei 215° zu sublimiren beginnen; bezüglich seiner Löslichkeit jedoch verhielt er sich ganz so wie die oben erwähnte Verbindung. Ob nun dieses zweifach gebromte Diphenylcarbamid ein isomeres, oder das theilweise verschiedene Verhalten auf anhängende Spuren der Bibromverbindung zurückzuführen ist, hat Verf. bis jetzt noch nicht feststellen können. — *Vierfach gebromtes Diphenyl-carbamid.* $CO(C_6H_3Br_2)_2H_2N_2$. Behandelt man eine alkoholische Lösung von Diphenyl-carbamid mit Brom im zugeschmolzenen Rohre bei 100° C., so erhält man das vierfach gebromte Diphenyl-carbamid, welches in weissen seidenglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt, sich ebenso schwer wie die zweifach gebromte Verbindung löst und auf 230—235° erhitzt, ohne zu schmelzen, sublimirt.

Um zu sehen, ob das Ausscheiden von Schwefel, während Sauerstoff an dessen Stelle tritt, allgemein sei, wurde eine Lösung von Sulfocarbotoluid mit Brom behandelt. Während, wie oben erwähnt, bei dem Sulfocarbanilid Schwefel als solcher heransfiel, wurde derselbe in der Toluylreihe zu Schwefelsäure oxydirt, welche in sehr bedeutenden Mengen in der Lösung enthalten war. Diese Verschiedenheit muss aber offenbar durch die ungleichen Mengen zugesetzten Broms bedingt sein. — *Gebromtes Phenylsenföl.* Man erhält diese Verbindung leicht durch Destillation von zweifach gebromtem Diphenyl-sulfocarbamid mit Phosphorsäureanhydrid. Sie krystallisirt in farblosen, sternförmig vereinten Nadeln von auffallend anisähnlichem Geruch, welche bei 60° C. schmelzen und bei 48° erstarren. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. (Deut. chem. G. Berlin, 1869, 408.)

Ueber isomere Xylidine. Von A. W. Hofmann und C. A. Martius. — Die Verf. haben, indem sie die höher siedenden Anilinöle des Handels im grossen Maassstabe einer fractionirten Destillation und die einzelnen Fractionen in der Form von Salzen weiteren Scheidungsprocessen unterwarfen, eine Reihe von Producten erhalten, von denen sich einige bereits als chemisch reine Körper characterisiren. Unter diesen befindet sich zumal eine nicht unerhebliche Menge von völlig reinem, constant bei 212° siedendem Xylidin, welches, weder für sich allein noch mit Toluidin gemischt, bei der Behandlung mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln rothen

Farbstoff liefert, sich aber unter Mitwirkung von reinem Anilin alsbald in ein prachtvolles Carmoisin verwandelt.

Die Verf. haben diese Frage in der Art zu lösen gesucht, dass sie das Xylidin, statt es aus den höher siedenden Anilinen darzustellen, von dem Benzol ausgehend aufgebaut haben. Zu dem Ende wurde das Benzol äthylirt. Die so erhaltene Base besitzt einen eigenthümlichen, an das aus dem Indigo dargestellte Anilin erinnernden Geruch, sie siedet constant bei 212°. Sie ist aber trotz der übereinstimmenden Siedepunete weit entfernt mit dem letzteren, also dem aus dem Kohlentheeröl abstammenden, identisch zu sein. Sie unterscheidet sich von demselben alsbald durch den Geruch und die ungleich grössere Löslichkeit aller ihrer Salze; aber mehr noch, sie liefert bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln sowohl für sich als auch in Gegenwart von Toluidin und endlich von Anilin nicht die geringste Spur von rothem Farbstoff.

Das aus Cuminsäure bereitete Cumidin $C_9H_{13}N$ liefert weder für sich noch mit Anilin zusammen oxydirt, einen rothen Farbstoff. Die Darstellung der in den hochsiedenden Anilinen existirenden isomeren Base im Zustande absoluter Reinheit ist bis jetzt nicht gelungen.

(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 411.)

Weitere Erfahrungen über die Natur des Naphtalinroths. Von A. W. Hofmann. — Als Ergänzung seiner früheren Mittheilung (diese Zeitschr. N. F. 5, 632) erwähnt Verf. dass die als wünschenswerth bezeichnete Wiederholung einiger der Analysen, auf welche sich die gegebene Naphtalinrothformel stützt, seit jener Zeit zur Ausführung gekommen ist, und dass irgend welche Zweifel, welche über die Zusammensetzung dieses Körpers noch hätten herrschen können, durch die Ergebnisse derselben beseitigt sind.

Salze des Naphtalinroths: Bei 100° getrocknetes Chlorhydrat ist: $C_{30}H_{21}N_3,HCl + H_2O$.

Das Platinsalz, ebenfalls bei 100° getrocknet: $2(C_{30}H_{21}N_3,HCl),PtCl_4 + 2H_2O$.

Bei 100° getrocknetes picrinsaures Salz: $C_{30}H_{21}N_3,C_6H_3(NO_2)_3O + H_2O$.

Sämmtliche Salze halten also bei 100° Wasser zurück, daher wird es wahrscheinlich, dass auch die freie Base, die bis jetzt im reinen Zustande nicht erhalten wurde, wie das Rosanilin ein Wassermolecul zurückhält, mithin durch die Formel $C_{30}H_{23}N_3O = C_{30}H_{21}N_3,H_2O$ ausgedrückt ist.

Hr. Durand vom Hause Clavel in Basel theilte dem Verf. eine von diesem als Perkin und Church's Azodinaphtyldiamin erkannte Verbindung mit die mit, Naphtylamin das Napthalinroth giebt. Mat hat also:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Naphtylamin}}{2C_{10}H_9N} + HNO_2 = \underset{\text{Azodinaphtyldiamin.}}{C_{20}H_{15}N_3} + 2H_2O$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Azodinaphtyldiamin}}{C_{20}H_{15}N_3} + C_{10}H_9N = \underset{\text{Naphtalinroth.}}{C_{30}H_{21}N_3} + H_3N$$

Dass sich in der letzten Phase der Reaction in der That Ammoniak in reichlicher Menge entwickelt, lässt sich durch den Versuch leicht feststellen. Der Verf. hat auf Azodinaphtyldiamin statt Naphtylamin auch Anilin und Toluidin einwirken lassen. (Deut. chem. G. Berlin, 1869, 412.)

Ueber die Einwirkung des Cyans auf Anthranilsäure. Von P. Griess. — Lässt man Cyan auf eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure einwirken, so scheidet sich, wie Verf. gezeigt hat, sobald die Lösung annähernd mit Cyangas gesättigt ist, eine grosse Menge eines gelben Additionsproductes von der Formel $C_7H_5(NH_2)O_2, 2CN$ ab. Unterwirft man die mit der Amidobenzoësäure isomere Anthranilsäure in derselben Weise der Einwirkung des Cyans, so findet eine ganz verschiedene Reaction statt

In diesem Falle bleibt nämlich die Flüssigkeit entweder vollkommen klar oder es werden erst nach einiger Zeit, dann aber auch nur Spuren eines derartigen Additionsproductes gebildet. Ueberlässt man die mit Cyangas gesättigte alkoholische Lösung der Anthranilsäure mehrere Tage sich selbst, so wird diese Säure zum grössten Theile in eine neue Verbindung von der empirischen Formel $C_{10}H_{10}N_2O_2$ übergeführt; zu gleicher Zeit werden aber auch noch zwei andere Verbindungen — eine Säure und ein indifferenter Körper, beide jedoch nur in sehr untergeordneter Menge, gebildet. Merkwürdig ist es, dass keine dieser Verbindungen mit irgend einem der auf gleiche Weise aus Amidobenzoësäure entstehenden Körper im Verhaltniss der Isomerie steht; sie gehören sammtlich ganz anderen Typen an. In der gegenwärtigen Notiz beabsichtigt Verf. nur das Hauptproduct der in Rede stehenden Reaction, nämlich die Verbindung $C_{10}H_{10}N_2O_2$, etwas genauer zu characterisiren. Die Darstellung derselben geschieht in folgender Weise: Man lässt die mit Cyangas gesättigte, und nachher ungefähr acht Tage sich selbst überlassene, alkoholische Lösung von Anthranilsäure bei gelinder Temperatur verdampfen, wäscht dann den krystallinischen Rückstand einigemal mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak (wodurch Spuren der gleichzeitig gebildeten neuen Säure ausgezogen werden) und reinigt ihn weiter durch Umkrystallisiren aus Alkohol, dem man vorher etwas Thierkohle zusetzt. Durch diese letztere Operation wird zu gleicher Zeit auch der oben erwähnte indifferente Körper, welcher in Alkohol nur wenig löslich ist, entfernt. Die auf diese Weise erhaltene neue Verbindung $C_{10}H_{10}N_2O_2$ krystallisirt in weissen Nadeln, welche selbst in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich sind, von kochendem Alkohol und Aether aber leicht aufgenommen werden. Die Krystalle schmelzen bei 173° und können in kleinen Mengen, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden, destillirt werden. Ihre Bildung kann man in folgender Weise versinnlichen:

$$\underset{\text{Anthranilsäure}}{C_7H_7NO_2} + \underset{\text{Cyan}}{2CN} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} = \underset{\text{Neue Verbindung}}{C_{10}H_{10}N_2O_2} + \underset{\text{Blausäure}}{CHN} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Dieser Gleichung gemäss nimmt also neben Cyan und Anthranilsäure auch Alkohol an der Bildung dieser Verbindung Theil, und wirklich beweisen auch die nachstehenden Versuche, dass dieselbe als eine Aetherart zu betrachten ist.

Einwirkung von Salzsäure auf die Verbindung $C_{10}H_{10}N_2O_2$. Behandelt man dieselbe mit kalter gewöhnlicher Salzsäure, so wird sie, ohne dabei eine weitere Veränderung zu erleiden, gelöst. Erhitzt man aber diese Lösung zum Kochen, so tritt sofortige Zersetzung ein und es scheidet sich ein neuer Körper aus, dessen Bildung nach folgender Gleichung stattfindet: $C_{10}H_{10}N_2O_2 + H_2O = C_8H_6N_2O_2 + C_2H_6O$. Der so entstehende neue Körper $C_8H_6N_2O_2$ (isomer mit Azodioxindol)[1] ist in kochendem Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer löslich und krystallisirt in weissen, schmalen, glänzenden Blättchen. Auch von den Lösungen der kaustischen Alkalien wird er aufgenommen, aber schon durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Sein Schmelzpunct liegt über 350° C. Versetzt man seine wässrige oder alkoholische Lösung — welche beide keine Reaction auf Pflanzenfarben zeigen — mit Silberlösung, so entsteht ein weisser Niederschlag. Durch rauchende Salpetersäure wird dieser Körper in eine in honiggelben Prismen krystallisirende Nitroverbindung von der Zusammensetzung $C_8H_5(NO_2)N_2O_2$ verwandelt. Letztere mit Schwefelammonium oder Zinn und Salzsäure reducirt, liefert eine basische Amidoverbindung, die in schwach gelblich gefärbten, in allen neutralen Flüssigkeiten schwer löslichen Nadeln krystallisirt, deren Zusammensetzung der Formel $C_8H_5(NH_2)N_2O_2$ entspricht. Die Verbindungen

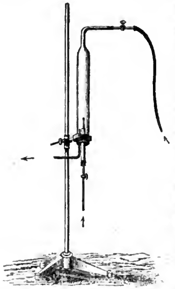
1) Verf. hat nachträglich noch gefunden, dass diese Verbindung auch beim Zusammenschmelzen von Harnstoff und Anthranilsäure entsteht, nach der Gleichung: $C_7H_7NO_2 + CH_4N_2O = C_8H_6N_2O_2 + NH_3 + H_2O$.

dieses Amidokörpers mit Säuren sind in der Regel gut krystallisirt und meistens sehr schwer löslich.

Einwirkung von Ammoniak auf die Verbindung $C_{10}H_{10}N_2O_2$. Wird dieselbe mit alkoholischem Ammoniak in eine Röhre eingeschlossen und dann mehrere Tage im Wasserbade erwärmt, so verwandelt sie sich allmählich in eine in Wasser fast unlösliche und auch in kochendem Alkohol nur schwer lösliche und daraus in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Base. Die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel: $C_8H_8N_2O.NH_2$ (Benz-Kreatinin) $C_{10}H_{10}N_2O_2 + NH_3 = C_8H_7N_3O + C_2H_6O$.

Diese neue Base ist einsäurig. Besonders characteristisch ist ihr salpetersaures Salz; dasselbe ist nämlich in Wasser und Alkohol fast unlöslich. Versetzt man eine sehr verdünnte Lösung der Base mit Salpetersäure, so scheidet es sich in weissen, schmalen Blättchen aus. Ihr Platinsalz krystallisirt in dicken gelben Nadeln und hat die Zusammensetzung $2(C_8H_7N_3O),H_2Cl_2,PtCl_4$. (Dent. chem. G. Berlin, 1869, 415)

Vorlesungsversuche. Zur Erläuterung der Verbrennungserscheinungen. Von A. W. Hofmann. — Ein 4—5 Cm. weiter und 30—40 Cc. hoher Glascylinder ist zu einer engen Röhre ausgezogen, welche rechtwinklig umgebogen ist. Die untere Mündung des Cylinders ist mit einem Kautschuckpfropfen verschlossen, welcher eine mittelweite, in den Cylinder hineinragende und unter dem Propfen sich fortsetzende Glasröhre umfängt. In diesem Kautschuckpfropfen sitzt ausserdem ein rechtwinklig gebogenes Abzugsrohr, welches ebenfalls in den Cylinder hineinragt. Endlich ist ein kleiner aus Platinblech gebildeter Cylinder in die Mündung einer mit Glashahn versehenen Gasleitungsröhre eingeschmolzen worden. Auf diese Weise hat man sich einen geeigneten Brenner verschafft und braucht nicht mehr zu fürchten, dass die Mündung der Röhre bei der hohen, während der Verbrennung eintretenden Temperatur zusammenschmelze. Die Brennerröhre steckt in einem Kork, welcher genau in die den Kautschuckpfropfen durchsetzende weitere Röhre einpasst. Soll z. B. Sauerstoff in Leuchtgas verbrannt werden, so wird die obere Mündung des Glascylinders, an welche man der besseren Regulirung des Gasstroms halber einen Glashahn angesetzt hat, mit der Gasleitung in Verbindung gesetzt. Nach einigen Augenblicken ist die Luft ausgetrieben und der niedergehende Gasstrom kann an der unteren Mündung der weiten Glasröhre sowohl, als auch der rechtwinklig gebogenen Abzugsröhre entzündet werden. Um die Sauerstoffflamme zu entzünden, ist die Brennerröhre durch einen Kautschuckschlauch mit der Sauerstoffgasleitung in Verbindung gesetzt und das Ausströmen des Gases aus dem Platinbrenner durch Handhabung des kleinen Glashahns in geeigneter Weise regulirt. Man beurtheilt die Stärke des Stromes mit Leichtigkeit, wenn man das austretende Gas in eine Flamme blasen lässt. Wird jetzt die Brennerröhre durch die weitere Röhre, an deren Mündung noch immer die Leuchtgasflamme brennt, in den Cylinder geschoben, so entzündet sich der Sauerstoff beim Durchgehen durch die Flamme und brennt ruhig in dem Cylinder fort, während die an der Mündung brennende Flamme



durch den eingedrückten Kork erlischt. Nun wird auch die an der Ausflussöffnung brennende Flamme ausgeblasen und ein Kautschuckschlauch angesetzt. Derselbe dient der gebildeten Kohlensäure, sowie dem überschüssigen Leuchtgas zur Abfuhr. Das Wasser sammelt sich bei länger fortgesetztem Versuche als eine Flüssigkeitsschicht auf dem Kautschuckpfropfen, welche man ablassen kann, indem man das Abflussrohr ein wenig senkt. Auf dieselbe Weise kann man Sauerstoff in Wasserstoff und Ammoniak oder Chlor in Leuchtgas, Wasserstoff und Ammoniak u. s. w. verbrennen. Bei der Verbrennung der Sauerstoffs im Leuchtgas bilden sich bekanntlich reichliche Mengen von Acetylen. Herbert Mac Leod (Chem. Qu. J. [2] 4, 151) bedient sich mit Vortheil einer ähnlichen Vorrichtung, um grosse Mengen von Acetylenkupfer darzustellen (vergl. Rieth, diese Zeitschr. N. F. 3, 598). (Deut. chem. G. Berlin, 1869, 437.)

Ein Vorlesungsapparat für Verbrennungserscheinungen. Von A. Kekulé. — Ein grosser Glasballon (Fig. 1) mit zwei seitlichen Tubulaturen wird mit dem Hals nach unten in ein Stativ gehängt. Der den Hals verschliessende Stopfen ist doppelt durchbohrt. Die mittlere Oeffnung trägt ein kurzes Glasrohr, durch welches, festgehalten durch eine Kautschuckstopfbüchse, ein engeres Glasrohr (*a*) gleitet, in welches oben ein Specksteinbrenner eingekittet ist. Die zweite, seitliche Oeffnung trägt ein kurzes, etwas gebogenes Röhrenstück (*b*). Die beiden Tubulaturen des Ballons sind ebenfalls durch Stopfen verschlossen; der eine derselben trägt ein kurzes Glasrohr (*c*); durch den andern gleitet ein „Funkenzünder" (*d*) von möglichst einfacher Einrichtung. Zwei Platindrähte (s. Fig. 2) sind fast ihrer ganzen Länge nach in dünne Glasröhren von etwas ungleicher Länge eingeschmolzen; beide Röhren sind durch eine weitere Glasröhre durchgeschoben und in sie festgekittet; diese weitere Röhre gleitet durch ein im Stopfen sitzendes, noch weiteres Röhrenstück und ist an dasselbe mittelst einer Kautschuckstopfbüchse befestigt. Die dünnen Glasröhren mit den Platindrähten sind, so weit sie in den Ballon zu stehen kommen, viertelkreisförmig gebogen; die Platindrähte bilden innen eine kleine Zange, sie enden ausserhalb des Apparats in Ringen, die der ungleichen Länge der Glasröhrchen wegen etwas von einander entfernt stehen und in welche die Drähte des Rhumkorff'schen Apparats eingehängt werden. Bei einer solchen Disposition ist der Funkenzünder zunächst drehbar und dann horizontal verschiebbar; der Brenner seinerseits kann gesenkt oder gehoben werden, und es gelingt also leicht beide so zu stellen, dass der Funken genau über der Brenneröffnung überspringt.

Fig. 1.

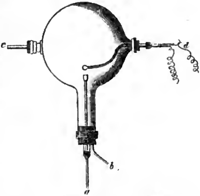


Fig. 2.



Auch die Handhabung des Apparates ist leicht verständlich. Das Gas, in welchem verbrannt werden soll, strömt durch die im Hals befindliche seitliche Röhre (*b*) ein und durch die Glasröhre (*c*) der einen Tubulatur aus (oder umgekehrt). Wenn alle Luft verdrängt, also die künstliche Atmosphäre erzeugt ist, lässt man den Funken überspringen; erst dann kann das

zu verbrennende Gas zugeleitet werden. Sobald die Flamme stetig brennt, wird der Zünder gedreht und so die Platindrähte aus der Flamme entfernt; gleichzeitig wird der **Rhumkorff**'sche Apparat unterbrochen. Dabei ist es noch von Wichtigkeit, dass das zu verbrennende Gas bei Beginn des Versuchs grade in der nöthigen Menge und in reinem Zustand in den Brenner gelange. Man erreicht dies leicht dadurch, dass man zwischen den Gasbehälter oder den Entwicklungsapparat und die Brennröhre ein T-Rohr einschaltet. Man lässt den Gasstrom anfangs an der mit einem Quetschhahn abgesperrten Brennröhre vorbeigehen und öffnet den Quetschhahn erst, wenn das Gas hinlänglich rein und der Gasstrom nach Bedürfniss regulirt ist.

Verf. erwähnt noch, dass er mit Luft in Leuchtgas keine Flamme erhalten konnte; dass dagegen Bromdämpfe in Wasserstoff mit Flamme brennen, und dass die Verbrennung sogar bei Unterbrechung der Funken fortfährt, wenn es auch schwer ist, sie längere Zeit zu unterhalten.

(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 418.)

Ueber die Aethylbenzoësäure. Von T. E. **Thorpe** und A. **Kekulé**. — Die Säure wurde durch gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf gebromtes Aethylbenzol dargestellt. Die so dargestellte Säure ist mit der von **Fittig** beschriebenen Aethylbenzoësäure in jeder Hinsicht identisch. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen Blättchen, ihre Löslichkeit ist geringer als die der Benzoësäure. Die reine Säure schmilzt bei 110—111° und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Sie sublimirt schon unter dem Schmelzpunct und schmilzt beim Erhitzen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von Wasser. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Die nur durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Säure schmolz stets 3—4° niedriger als die aus Wasser krystallisirte.

Das Barytsalz ist schwer krystallisirbar; es bildet dünne Blättchen. Es löst sich in etwa 45 Theilen kalten Wassers, weit leichter in der Hitze. Sein Krystallwasser entweicht schon über Schwefelsäure.

(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 421.)

Beiträge zur Kenntniss des Acetenylbenzols. Von C. **Glaser**. — 1. *Kupferverbindung des Acetenylbenzols* $(C_6H_5.C_2)_2Cu_2$. Beim Vermischen der Lösung von ammoniakalischem Kupferchlorür mit einer sehr verdünnten weingeistigen Lösung von Acetenylbenzol scheidet sich ein gelber Niederschlag ab.

2. *Diacetenylphenyl* $C_{16}H_{10}$. Schüttelt man Acetenylbenzolkupfer mit einer gesättigten Lösung von Ammoniak in starkem Alkohol bei Zutritt von Luft, so löst sich dasselbe vollständig auf; die Lösung enthält aber nicht mehr die unveränderte Kupferverbindung, sondern durch Einwirkung des Sauerstoffs haben sich Kupferoxydul und ein neuer Kohlenwasserstoff Diacetenylphenyl gebildet. Derselbe scheidet sich in schönen, glänzenden Nadeln aus, wenn man die eben erwähnte alkoholische Lösung mit etwas Wasser verdünnt. Das *Diacetenylphenyl* kann durch Umkrystallisiren aus heissem 50 proc. Alkohol leicht rein in zolllangen, glatten Nadeln erhalten werden. Dieselben schmelzen bei 97° C. und sind in Alkohol und Aether leicht löslich. Wasser vermag selbst bei der Siedhitze nur wenig davon aufzulösen. In einer Bromatmosphäre nimmt der neue Kohlenwasserstoff 4 Molecüle Br ohne Austritt von BrH auf und verwandelt sich dadurch in eine zähe vogelleimartige Masse. Starke Salpetersäure verharzt denselben, während verdünntere Säure ohne Einwirkung ist. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt die Substanz bei gelinder Wärme. Das Diacetenylphenyl hat die dem Acetenylbenzol zukommende Fähigkeit, Metallverbindungen zu bilden, verloren. Dagegen bildet der neue Kohlenwasserstoff eine schön krystallisirende Pikrinsäureverbindung, die bei 108° schmilzt und nach Mes-

sungen des Hrn. vom Rath dem rhombischen Systeme angehört. Es gelang nicht, das Acetenylbenzol mit Pikrinsäure zu verbinden.

3. *Acetenylbenzolnatrium* $C_6H_5.C_2Na$. Wird in eine Auflösuug von Acetenylbeuzol in 10 Vol. wasserfreien Aethers Natrium in dünuen Scheiben gegeben, so scheidet sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas und unter Erwärmung ein weisses Pulver ab, das sich bei einem Ueberschusse von Natrium so lange vermehrt, als noch Acetenylbenzol in der Flüssigkeit ist.

Filtrirt man dieses Pulver ab und presst es zwischen Fliesspapier, so erwärmt sich dasselbe bei Zutritt der Luft und verglimmt dann unter Hinterlassung eines schwarzen schwammigen Rückstandes, der aus Kohle und kohlensaurem Natrium besteht. Giebt man dagegen die Masse nach dem Abpressen schnell in Wasser, so zersetzt sich dieselbe in Natron und Acetenylbenzol.

4. *Synthese der Phenylpropiolsäure*. Beim Behandeln der in Aether vertheilten, vorher beschriebenen Verbindung mit Kohlensäureanhydrid wird dieselbe mit grösster Leichtigkeit in phenylpropiolsaures Natrium übergeführt, nach folgender Gleichung

$$C_6H_5.C \equiv C.Na + CO_2 = C_6H_5.C \equiv C.CO_2Na.$$

Es gelang nicht, die der Phenylpropiolsäure homologe Säure durch Einwirkung von Chloressigsäureäther auf das Acetenylbenzolnatrium zu erhalten; ebensowenig ist es gelungen, die obige Reaction zur Synthese der Propiolsäure aus Acetylen, Natrium und Kohlensäureanhydrid auszudehnen.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 422.)

Beobachtungen über Acetanilid. Von Merz und Weith. — Acetanilid aus reinem Anilin (wie es zur Bereitung des Anilinblaus dient) und Eisessig dargestellt, krystallisirt ohne weiteres grossblätterig und schmilzt zwischen 112—113°. Das Anilid wird durch verdünnte siedende Schwefelsäure unter Bildung von Essigsäure und Anilinsulfat leicht und vollständig zerlegt. Destillation des Anilids mit alkoholischer Kalilauge, Verdampfen des Destillates mit Salzsäure u. s. w. behufs Gewinnung von reinem Anilin, wie sonst empfohlen wurde, können daher umgangen werden.

Um Acettoluid im Acetanilid nachzuweisen, lösten die Verf. die Acetverbindungen in 4 Th. Eisessig und vermischten mit ungefähr 80 Th. Wasser (siehe Städeler und Arndt, chem. Centralbl. 1864, 707), wobei fast alles Acetanilid gelöst bleibt, Toluid dagegen ausfällt und durch ernente Fällung aus möglichst wenig Eisessig oder ein- bis zweimalige Krystallisation aus heissem Wasser hinlänglich rein erhalten wird: 2—3 Proc. Acettoluid im Anilid lassen sich nach diesem Verfahren noch nachweisen. Das Toluid wird am Schmelzpunct oberhalb 140° und der characteristisch nadeligen Krystallisation — auch bei der Fällung aus Eisessig — zweifellos erkannt.

(Deut. chem. G. Berlin 1869, 433.)

Ueber Abkömmlinge der Uramidobenzoësäure. Von P. Griess. — Mit dem Namen Uramidobenzoësäure bezeichnet Verf. die Säure $C_8H_8N_2O_3$, welche er zuerst durch Einwirkung von Mineralsäure auf die basische Verbindung $C_{20}H_{30}N_4O_9$ (aus Cyan und alkoholischer Amidobenzoësäure) erhielt und welche, wie er neuerdings gezeigt hat, auch beim Zusammenschmelzen von Harnstoff und Amidobenzoësäure entsteht. Diese Säure ist ausgezeichnet durch die grosse Anzahl von Abkömmlingen, welche sie zu liefern fähig ist und von denen Verf. einige in dem Nachfolgenden etwas näher characterisirt. Trägt man die vom Krystallwasser befreite Uramidobenzoësäure nach und nach in kalte, sehr starke Salpetersäure ein, so wird sie mit Leichtigkeit und ohne Gasentwicklung gelöst. Ueberlässt man die Lösung einige Zeit sich selbst und giesst man dieselbe hernach in eine grosse Menge kaltes Wasser, so entsteht ein reichlicher gelblichweisser krystalli-

nischer Niederschlag, bestehend aus einer neuen Säure, deren Zusammensetzung der Formel $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3$ entspricht und welche sich demnach als Dinitro-uramidobenzoësäure betrachten lässt. Diese Säure ist in Alkohol und besonders in Aether schon in der Kälte leicht löslich und krystallisirt daraus in gelblichweissen Nadeln. Beim Vermischen ihrer kalten ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat schlägt sich ein hellgelbes amorphes Silbersalz nieder, welches nach der Formel $C_8H_4Ag_2(NO_2)_2N_2O_3$ zusammengesetzt ist. Wird die Dinitro-uramidobenzoësäure mit vielem Wasser gelinde erwärmt, so wird sie, ohne eine weitere Veränderung zu erleiden, gelöst; erhitzt man aber die Lösung bis zum Kochen, so zerfällt sie unter Gasentwicklung und Bildung von zwei neuen Säuren. Die eine dieser Säuren ist selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich deshalb sofort nach ihrer Bildung fast vollständig ab; die andere dagegen bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Nach beendigter Zersetzung lässt man erkalten und trennt beide Säuren durch Filtration. Um die erstere, die in Wasser sehr schwer lösliche Säure $C_7H_6N_2O_4$ rein zu erhalten, genügt es, sie einige Male aus kochendem Alkohol, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, umzukrystallisiren. Man erhält sie so in bündelförmig vereinigten, gelbrothen, glänzenden, schmalen Blättchen. Aus kochendem Wasser ausgeschieden, haben die Krystalle eine mehr nadelförmige Gestalt. Beim gelinden Erhitzen sublimirt die Säure, ohne vorher zu schmelzen, in glänzenden rhombischen Blättchen; bei höherer Temperatur tritt Schmelzung und nachherige Zersetzung ein. Um die zweite, bei der in Rede stehenden Reaction sich bildende Säure rein zu erhalten, wird die von der vorerwähnten Säure abfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand einige Male aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Sie bildet dicke gelbe Nadeln oder Säulen, welche sehr leicht in heissem und ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich sind. Von Alkohol und Aether werden die Krystalle schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen. Beim Erhitzen schmelzen sie und zersetzen sich hernach unter Verpuffung und Bildung eines gelben Rauches. Die Analyse dieser Säure hat das unerwartete Resultat ergeben, dass dieselbe isomer ist mit der vorhergehend erwähnten Säure und dass ihr also ebenfalls die Formel $C_7H_6N_2O_4$ zukommt.

Die Isomerie dieser beiden neuen Säuren erstreckt sich natürlich auch auf deren Salze. Das Baryumsalz der schwer löslichen Säure z. B. krystallisirt in grossen gelbrothen, oft sehr gut ausgebildeten Säulen oder Prismen, die sich schwer in heissem und sehr schwer inkaltem Wasser lösen. Zwischen Fliesspapier getrocknet ist dasselbe nach der Formel $C_7H_5BaN_2O_4 + H_2O$ zusammengesetzt. Das Molecül Wasser wird erst bei ungefähr 190° vollständig ausgetrieben. Das Baryumsalz der in Wasser leicht löslichen Säure dagegen bildet selbst in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, die im lufttrocknen Zustande nach folgender Formel: $C_7H_5BaN_2O_4 + 3^1/_2 H_2O$ zusammengesetzt sind. Werden die Säuren mit Zinn und Salzsäure behandelt, so werden sie beide reducirt. Die in Wasser schwer lösliche Säure liefert dabei eine Amidosäure, welche in undeutlichen, schwach gelblich gefärbten Blättchen krystallisirt. Die aus der in Wasser leicht löslichen Säure entstehende Amidosäure dagegen krystallisirt in langen Nadeln. Beide Amidosäuren werden in heissem Wasser in beträchtlicher Menge gelöst, scheiden sich aber beim Erkalten zum grössten Theile wieder aus. Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, färben sie sich beide rasch röthlich. Die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel $C_7H_8N_2O_2$, die Säuren sind isomer mit *Diamidobenzoësäure*[1]. Versetzt man die salzsauren Verbindungen der Amidosäuren in nicht zu verdünnter Lösung mit salpetrigsaurem Natron, so werden sofort neue Azosäuren krystallinisch ausgeschieden. Die Azo-

1) Da es viele Diamidobenzoësäuren geben muss, so können die hier beschriebenen Verbindungen wirkliche Diamidobenzoësäuren (Amidonitrobenzoësäuren und Amidoazobenzoësäuren) sein, wenn auch keine der schon bekannten gleich ist. H.

säure, welche auf diese Weise aus der, der schwer löslichen Nitrosäure entsprechenden Amidosäure entsteht, krystallisirt in kurzen weissen Nadeln, die sehr schwer in heissem und nur spurenweise in kaltem Wasser löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt sie, wobei ein kleiner Theil sublimirt, und zersetzt sich hernach. Die aus der zweiten Amidosäure (der leicht löslichen Nitrosäure entsprechend) erhaltene Azosäure krystallisirt in langen, haarfeinen, seideglänzenden Nadeln, welche beim Trocknen filzartig zusammenschrumpfen und von kochendem Wasser etwas leichter aufgenommen werden, als die vorher erwähnte Säure. Beide Säuren enthalten Krystallwasser, welches bei 100° vollständig entweicht. Bei dieser Temperatur getrocknet entspricht deren Zusammensetzung der Formel $C_7H_5N_3O_2$. Beide isomeren Azosäuren sind sehr starke Säuren. Die Salze derselben sind in der Regel gut krystallisirt und nach der allgemeinen Formel $C_7H_4MN_3O_2$ zusammengesetzt. Besonders bemerkenswerth ist noch die grosse Beständigkeit dieser Säure; rauchende Salpetersäure z. B. scheint selbst in der Wärme keine Einwirkung darauf zu haben.

Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass bereits 3 Verbindungen von der Formel $C_7H_5N_3O_2$ bekannt sind: Diazobenzoësäureimid, Diazodracylsäureimid und Diazosalylsäureimid. Diese Verbindungen sind mit den hier beschriebenen nur isomer. (Deut. chem. G. Berlin 1869, 434.)

Notiz über oxalsaures Silber. Von J. L. W. Thudichum und J. Alfred Wanklyn. — In Gmelin's Handbuch findet sich die Angabe, dass das oxalsaure Silber sehr energisch 2 Proc. H_2O zurückhalte, was zu der Meinung führen könnte, dass dieses Salz überhaupt nicht in trockenem Zustande zu erhalten sei. Diese Angabe ist nicht richtig. Das Trocknen des oxalsauren Silbers bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Das im Vacuum neben Schwefelsäure und zuletzt noch bei 110° getrocknete Salz ist, wie die Analyse zeigte, wasserfrei oder enthält doch höchstens nur 0,2 Proc. H_2O. (Chem. Soc. J. 7, 292.)

Notiz über Dumas' Methode zur Stickstoffbestimmung. Von Denselben. — Eine gute Substanz zur Kohlensäure-Entwicklung ist ein Gemenge von trocknem saurem chromsaurem Kali und wasserfreier Soda. Auf die Verhältnisse kommt es nicht wesentlich an. Immer oder wenigstens fast immer entweicht mit dem Stickgas eine kleine Menge von Stickoxyd. Die Art und Weise, wie Frankland dieses mit berücksichtigt, ist vortrefflich. Die Verf. warnen vor dem Ablesen des Stickgases über Wasser, weil die kleine Menge von Sauerstoff, die in dem Wasser gelöst ist, eine Ungenauigkeit bewirkt. (Chem. Soc. J. 7, 294.)

Ueber die Constitution des Pseudotoluidins. Von A. Rosenstiehl. — Der Verf. rectificirt seine früheren Angaben über die Oxydationsproducte des krystallisirten Nitrotoluols (s. diese Zeitschr. N. F. 5, 471 u. 639). Bei Wiederholung seiner Versuche fand er, dass dieses Nitrotoluol beim Behandeln mit Chromsäure oder mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht keine Nitrobenzoësäure, sondern, wie Kekulé und Körner angeben, Paranitrobenzoësäure liefert. Seine Angaben über die Producte, welche bei dem Behandeln der Amidobenzoësäure und ihrer Isomeren mit Jodwasserstoffsäure entstehen, hält der Verf. jedoch aufrecht. 0,5 Grm. reiner Nitrobenzoësäure lieferten 0,181 Grm. Toluidin vom Schmelzpunct 45°, aber weder Anilin, noch Pseudotoluidin; dagegen lieferten die Paraamidobenzoësäure und die Anthranilsäure nur Anilin und Pseudotoluidin und keine Spur von Toluidin. — Was die Constitution des Pseudotoluidins anbetrifft, so hält der Verf. die Versuche von Körner (diese Zeitschr. N. F. 5, 636) nicht für beweisend. Der Schluss, den Körner daraus zieht, ist nur berechtigt, wenn die Diazoverbindungen wirklich so constituirt sind, wie es Kekulé annimmt. Ersetzen aber, wie es Griess annimmt, die beiden Stickstoff-

atome zwei Wasserstoffatome des Benzols, so lässt sich nicht sagen, an welche Stelle bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure das Jod tritt.
(Compt. rend. 69, 762.)

Beiträge zur Kenntniss der Verbindungen gepaarter Cyanmetalle mit Ammoniak. Von W. F. Gintl. — Bringt man zu feuchtem Ferridcyansilber, wie es durch Fällen einer Silbersalzlösung mit Ferridcyankalium erhalten werden kann, allmälig Ammoniak, so ändert es seine ursprünglich dunkel orangegelbe Färbung in eine schmutzig carminrothe um und wird gleichzeitig deutlich krystallinisch. Der so veränderte Körper löst sich bei weiterem Zusatze von Ammoniak in einem genügend grossen Ueberschusse desselben, endlich zu einer gesättigt gelben Flüssigkeit auf. Ein gleich schmutzig carminroth gefärbter Niederschlag entsteht auch, wenn man eine mit soviel Ammoniak versetzte Silbersalzlösung, als nöthig, um eben eine klare Flüssigkeit zu bekommen, mit Ferridcyankalium fällt. Auch dieser Niederschlag löst sich im Ueberschusse von Ammoniak zu einer klaren, gesättigt gelb gefärbten Flüssigkeit auf, die übrigens sich auch direct erhalten lässt, wenn man zu einer mit einem grossen Ammoniaküberschusse versetzten Silbersalzlösung eine Lösung von Ferridcyankalium zusetzt, welches in solchen stark ammoniakalischen Silbersalzlösungen sofort keinen Niederschlag hervorbringt. Wird eine solche in der einen oder der andern Weise erhaltene ammoniakalische Lösung von Ferridcyansilber längere Zeit sich selbst überlassen, so beginnt dieselbe bald sich milchig zu trüben, und setzt endlich, namentlich rasch unter Einwirkung des Lichtes, einen feinpulverigen weissen Niederschlag ab, der sich als eine, vorläufig noch nicht genauer untersuchte Ferrocyansilber-Ammoniak-Verbindung erwies. Gleichzeitig ist eine deutliche Gasentwicklung bemerkbar, die durch entweichendes Stickgas bedingt ist. Wie durch Einwirkung des Lichtes, so wird die Abscheidung dieses Körpers unter Entwicklung von Stickgas, wesentlich auch durch Einwirkung einer Temperaturerhöhung beschleunigt. Diese von Stickgasentwicklung begleitete Umwandlung des Ferridcyansilbers in eine Ferrocyanverbindung dürfte wohl analog der Veränderung sein, wie sie nach Angabe Monthier's das Ferridcyankalium durch Einwirkung von Ammoniak erleidet, welches hierbei ebenfalls Ferrocyankalium und Ferrocyanammonium neben freiem Stickgas liefert. Neben der so erklärlichen Bildung einer Ferrocyansilber-Verbindung findet indess, zumal wenn man eine raschere Verdunstung des Ammoniaküberschusses ohne Erwärmung ermöglicht, die Abscheidung kleiner Kryställchen statt. Die oben erwähnte Ferrocyanverbindung lässt sich leicht durch Abschlämmen von den Kryställchen trennen. Diese Kryställchen besitzen nach dem Waschen und völligem Trocknen, das sie ohne weitere Veränderung zu erleiden, vertragen, einen ausgezeichneten Glanz und zeigen im reflectirten Lichte eine dunkelbraune, fast schwarze Farbe, während sie im durchfallenden Lichte prächtig granatroth erscheinen. Sie sind ziemlich leicht zerreiblich und liefern ein dunkel orangerothes Pulver. Ihr spec. Gewicht hat Verf. mittelst des Piknometers durch Wägung unter Wasser bei einer Temperatur von 14,2° C. zu 2,42 und 2,47 bestimmt. Diese Krystalle gehören einer Verbindung von Ferridcyansilber mit Ammoniak an, und sind identisch mit jenem Körper, der durch Einwirkung von Ammoniak auf feuchtes Ferridcyansilber oder durch Fällen einer schwach ammoniakalischen Silberlösung mit Ferridcyankalium erhalten werden kann.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung: $Fe_2Cy_6 + 6(AgCy) + 3NH_3 + aq$ oder $Fe_2Cy_{12}, Ag_6 + 3NH_3 + aq$.

In kaltem wie in heissem Wasser ist die Verbindung fast völlig unlöslich, wird jedoch durch heisses Wasser theilweise zersetzt, indem sie einen Theil ihres Ammoniakgehaltes abgiebt, welcher bei länger fortgesetztem Erhitzen auf die Ferridcyanverbindung reducirend einwirkt. Verdünnte Säuren entziehen der Verbindung den gesammten Ammoniakgehalt, und hinterlassen gewöhnliches Ferridcyansilber. Durch concentrirte Säuren wird

die Verbindung in derselben Weise zersetzt, wie das bei dem einfachen Ferridcyansilber der Fall ist.

Auflösungen ätzender Alkalien, als Kali- oder Natronhydrat, zersetzen die Verbindung schon in der Kälte leicht in Ammoniak und graues Silberoxyd, während eine Lösung eines Ferridcyanalkalis entsteht. Bei längerer Dauer der Einwirkung, noch leichter beim Erhitzen, tritt eine weitere Zersetzung ein, die darin besteht, dass unter Abscheidung von Eisenoxyd eine Lösung von Cyansilber-Cyankali sich bildet.

Viel Ammoniak bildet zunächst eine gelbgefärbte Flüssigkeit, aus der sich besonders rasch beim Erhitzen oder unter Einwirkung des Lichtes eine weisse Ferrocyansilber-Ammoniakverbindung abscheidet, während gleichzeitig Stickgas entweicht, indem offenbar:

$$6(Fe_2Cy_{12}Ag_6 + 3NH_3 + aq.) = 9(Ag_4Cy_6Fe) + 3[(NH_4)_4, Cy_6, Fe] + 2NH_3 + 4N$$

entsteht, wobei das überschüssig vorhandene Ammoniak weiter eine Verbindung mit dem gebildeten Silberferrocyanür eingeht. Um diese Zersetzung auftreten zu machen, bedarf es indess nicht einmal der Gegenwart von überschüssigem Ammoniak, sondern es vermag schon die Gegenwart von Wasser allein, unter Mitwirkung von Licht oder Wärme, eine derartige Umwandlung der Verbindung zu bewirken.

Bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak erleidet die Ferrocyanverbindung beim Erhitzen noch eine weiter gehende Zersetzung, die, der durch Einwirkung fester Alkalien endlich bedingten, gleichkommt und damit endet, dass unter Abscheidung von rothem Eisenoxyd sich eine Auflösung von Cyansilber bildet, in der dasselbe wahrscheinlich als $AgCy + NH_4Cy$ gelöst ist. Die lufttrockene Verbindung lässt sich, ohne einen Gewichtsverlust zu erleiden, auf 70—75° C. erhitzen. Ueber diese Temperatur hinaus beginnt sie sich theilweise zu verändern, wird vorübergehend blau und bildet ein graubraun gefärbtes pyrphorisches Gemenge von Kohleneisen, Kohlensilber und Paracyan, ausserdem tritt neben Cyangas, Stickgas und Cyanammonium noch eine braun gefärbte Masse auf (Azulmsäure?).

(Akad. z. Wien. 59 [1869].)

Ueber die chemische Constitution des Pyroxylins. Von Dr. W. F. Gintl. — Bringt man zu trockenem Pyroxylin oder jenem andern Producte, wie es als Hauptbestandtheil der sogenannten Collodiumwolle leicht zu haben ist, nachdem man durch Waschen mit Wasser alle löslichen Antheile entfernt hat, concentrirte Schwefelsäure in so grosser Menge als nöthig, um die ganze Masse des Pyroxylins völlig mit Schwefelsäure durchfeuchtet zu machen, und lässt die Masse bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit in einem verschlossenen Gefässe stehen, so erscheint nach Verlauf einiger Stunden die ganze Menge des Pyroxylins gelöst, und es hat sich ein völlig farbloser Syrup gebildet, der durch eine Menge kleiner Gasbläschen, die sich in der Flüssigkeit erhalten, getrübt erscheint. Gleichzeitig hat sich in dem Gefässe der Raum über der Flüssigkeit mit einem farblosen Dampfe erfüllt, der einen stechend säuerlichen Geruch und eine deutlich saure Reaction zeigt. Dieser Dampf, welcher beim Zusammentreffen mit feuchter Luft deutliche Nebel bildet, wird von Kalihydrat, Aetzkalk und ähnlichen starken Basen mit Leichtigkeit aufgenommen, unter Bildung eines von salpetrigsaurem Salze freien salpetersauren Salzes. Auch Collodiumwolle zeigte das gleiche Verhalten.

Wird die unter Vermeidung jeder erheblicheren Temperaturerhöhung mit Wasser verdünnte und mit kohlensaurem Baryt völlig gesättigte Lösung von dem aus schwefelsaurem und etwas kohlensaurem Baryt bestehenden Niederschlag abfiltrirt, so erhält man eine neutrale völlig wasserklare Flüssigkeit, die beim Verdunsten im Vacuum zunächst eine Partie kleiner Kryställchen abschied, welche sich als salpetersaurer Baryt erwiesen und endlich nach dem Entfernen dieser zu einer gummiähnlichen amorphen Masse eintrock-

nete. Dieselbe bestand wesentlich aus dem Barytsalze einer Säure, die sich als in allen Eigenschaften mit der von Braconnot entdeckten, später von Blondeau de Carolles[1]) und von Fehling[2]) weiter untersuchten Holzschwefelsäure übereinstimmend zeigte, während eine allerdings nicht erhebliche Menge an salpetersaurem Baryt gleichzeitig vorhanden war. Die Säure selbst durch vorsichtiges Zersetzen des Barytsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure in möglichst reinem Zustande dargestellt, bildet eine stark sauer schmeckende, Barytsalze nicht fällende Lösung.

(Akad. z. Wien 60 [1869].)

Ueber das Tyrosin. Von W. Gintl. — Verf. brachte zerriebenes salzsaures Tyrosin in eine jedenfalls genügende Menge einer mit etwas Chlorwasserstoffsäure angesäuerten concentrirten 40° warmen Lösung von Platinchlorid ein. Die so erhaltene völlig klare und auch nach dem Erkalten völlig klar bleibende Lösung wurde nunmehr im Vacuum über einem Gemenge von Aetzkalk und Chlorcalciumstücken der Verdunstung preisgegeben. Nach Verlauf von mehr als 5 Monaten hatte sich ein halbfestes Haufwerk kleiner krümmlicher Kryställchen gebildet, die sich aus der beim Stehen an der Luft rasch Feuchtigkeit aufnehmenden und zerfliessenden Masse ohne wesentliche Verminderung absetzten. Durch Sammeln auf einem Filter und scharfes Abpressen zwischen Fliesspapier wurden sie von der sie durchtränkenden braunen Flüssigkeit, die vornehmlich den Ueberschuss des Platinchlorids enthielt, möglichst vollständig befreit und endlich durch neuerliches Einstellen über Kalk und Chlorcalcium im Vacuum, soweit als dies erreichbar war, getrocknet. Man erhielt in dieser Weise eine aus äusserst kleinen gelbbraun gefärbten Kryställchen bestehende Masse, die an der Luft ziemlich leicht feucht wurde, ohne indess völlig zu zerfliessen, und in Wasser, sowie in Alkohol und in Aether völlig und zumal in Alkohol, selbst absolutem, leicht zu einer gelbgefärbten Flüssigkeit löslich sich erwies, während Aether zwar auch, wenn auch etwas schwieriger, eine Lösung bewerkstelligte, ohne dass sich jedoch bei Anwendung des einen oder des andern Lösungsmittels eine Zersetzung der Verbindung und namentlich eine Abscheidung von Tyrosin bemerkbar gemacht hätte. Unter dem Mikroskope gesehen, erwiesen sich die einzelnen an sich sehr kleinen krümmligen Kryställchen selbst wieder als Aggregate kleiner spiessigkrystallisirter Individuen. Aus Alkohol krystallisirt zeigte die Verbindung dieselbe Gestalt. Ihre Zusammensetzung ist folgende: $(C_9H_{11}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Verf. macht darauf aufmerksam, dass aus einer mässig gesättigten Lösung von salzsaurem Tyrosin auf Zusatz von concentrirter Salzsäure fast alles Salz als *neutrales* Salz mit einem *Aeq. HCl* gefällt wird. Eine irgend beständige Verbindung des Tyrosins mit Goldchlorid konnte nicht erhalten werden.

(Akad. z. Wien 60 [1869].)

Notiz über den Amylalkohol. Von Dr. R. Kemper. — Der Verf. hat reinen, bei 131—132° (corr.) constant siedenden Amylalkohol mit Chlorkalk und Wasser destillirt und die Angaben von Schlagdenhauffen (Chem. Centralbl. 1857, 146) und von Gerhard (Ann. Ch. Pharm. 122, 363), dass dabei chlorhaltige, niedriger als Amylalkohol siedende Verbindungen entstehen, bestätigt gefunden. Die Erforschung der Natur dieser Verbindungen schien dem Verf. kein erhebliches Interesse zu bieten.

(Arch. Pharm. [2] 139, 20.)

1) „Ueber die Holzfaser und einige ihrer Verbindungen" Ann Ch. Pharm 52, 412.

2) „Vorläufige Notiz über die Holzschwefelsäure u. s. w." Ann Ch. Pharm 53, 134.

Ueber Naphtalinderivate.

Von Aug. Faust und Emil Saame.

Die Chlorsubstitutionsproducte des Naphtalins sind ausser von Laurent nur vereinzelt dargestellt und untersucht worden, und die Angaben Laurent's sind theils ungenau, theils geradezu unrichtig, besonders in Bezug auf die zahlreichen Modificationen, die er beschreibt. Wir haben deshalb eine Wiederholung der bekannten Arbeiten Laurent's vorgenommen und theilen deren Ergebnisse nachstehend mit.

In reines geschmolzenes Naphtalin wurde trocknes Chlor im raschen Strome so lange geleitet, bis die Masse nach dem Erkalten eine butterartige Beschaffenheit angenommen hatte, darauf mit Ligroïn gemischt, filtrirt, der krystallinische Rückstand auf dem Filter mit Ligroïn nachgewaschen, durch öfteres Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt und als Naphtalintetrachlorid erkannt. Von dem Filtrate destillirten wir das Ligroïn ab, erhitzten den flüssigen Rückstand mit alkoholischer Kalilauge, fällten dann mit Wasser aus und fractionirten das abgeschiedene und getrocknete Oel bis zu festen Siedepuncten. Wir erhielten so Mono- und zwei isomere Dichlornaphtaline. — Die bei dem Fractioniren auf keine festen Siedepuncte gekommenen Destillate wurden von neuem mit Chlor behandelt, bis sie theilweise erstarrten, darauf mit Ligroïn gemischt, auf ein Filter gebracht, der krystallinische Rückstand mit Ligroïn ausgewaschen und aus Chloroform krystallisirt; er erwies sich als Dichlornaphtalintetrachlorid. — Aus dem Filtrate wurde nach dem Abdestilliren des Ligroïns Heptachlordinaphtalin gewonnen. — Bei einem andern Versuche setzten wir das Einleiten von Chlor unter gelindem Erwärmen so lange fort, bis die gechlorten Naphtaline nach dem Erkalten ein schwerflüssiges Oel bildeten und mischten dieses mit Ligroïn. Nach einigen Tagen schieden sich harte Krystalle von Monochlornaphtalintetrachlorid aus. — Ein anderer Theil dieses dicken Oeles wurde unter starkem Erwärmen solange mit Chlor behandelt, bis dieses unabsorbirt hindurchging. Hierbei entstand ein sehr dickflüssiges Oel, welches sich nach dem Vermischen mit Ligroin in kurzer Zeit in lange gelbe Nadeln von β Tetrachlornaphtalin verwandelte. Dieses β Tetrachlornaphtalin ist das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf erhitzte gechlorte Naphtaline; selbst bei Gegenwart von Jod wollte es uns nicht gelingen, mehr Chlor einzuführen.

Wir werden zunächst die Additionsproducte und dann die Substitutionsproducte des Naphtalins beschreiben.

A. *Additionsproducte. Naphtalintetrachlorid*, $C_{10}H_8,Cl_4$, erhält man aus Chloroform in grossen Rhomboëdern. Schmilzt bei 182° und zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in α Dichlornaphtalin.

Monochlornaphtalintetrachlorid, $C_{10}H_7Cl,Cl_4$. Krystallisirt aus Chloroform in klinorhombischen Prismen, deren brachydiagonalen Säulen-

kanten abgestumpft und deren Endflächen sehr stark geneigt sind. Schmilzt bei 128—130°. Zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Trichlornaphtalin.

Dichlornaphtalintetrachlorid, $C_{10}H_6Cl_2,Cl_4$. Krystallisirt aus Chloroform in 4 seitigen klinorhombischen Prismen, die bei 172° schmelzen. Alhoholische Kalilauge verwandelt es in α Tetrachlornaphtalin. Beim Kochen mit Salpetersäure zersetzt es sich ziemlich leicht in Dichlorphtalsäure.

Es ist gewiss eine eigenthümliche Erscheinung, dass zu diesen drei Körpern stets 4 At. Chlor addirt sind.

Diese Additionsproducte sind sämmtlich fast geruchlos, sie lösen sich sehr schwer in Alkohol, etwas leichter in Ligroïn und Aether, verhältnissmässig am leichtesten lösen sie sich in Chloroform und krystallisiren daraus in ausgezeichneten, grossen, farblosen, glasglänzenden und spröden Krystallen. Die alkoholische Lösung dieser Additionsproducte scheidet, mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber versetzt, beim Kochen Chlorsilber aus.

B. *Substitutionsproducte. Monochlornaphtalin*, $C_{10}H_7Cl$, ist ein farbloses, ziemlich dünnflüssiges Oel, welches bei 250—252° siedet. Es riecht stark naphtalinartig, und bleibt am Licht unverändert.

Monochlordinitronaphtalin, $C_{10}H_5Cl(NO_2)_2$, entsteht beim Eintragen von Monochlornaphtalin in rothe Salpetersäure. Es bildet hellgelbe, weiche Nadeln, die sich in der Hand zusammenballen und bei 104—106° schmelzen. Dichlornaphtalin erhielten wir in zwei isomeren Formen.

α Dichlornaphtalin, $C_{10}H_6Cl_2$. Entsteht bei der Zersetzung des Naphtalintetrachlorids mit alkoholischer Kalilauge. Siedet bei 280 bis 282° und erstarrt nach dem Erkalten in einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, die bei 35—36° schmilzt. Von den vielen Modificationen, die Laurent auf diese Weise erhalten haben will, konnten wir keine erkennen. Obgleich wir dieses α Dichlornaphtalin in drei Fractionen krystallisiren liessen, schmolzen alle drei Fractionen übereinstimmend. Beim Nitriren mit rother Salpetersäure verwandelt es sich, wie sein Isomeres, in ein gelbes, weiches, schwer zu krystallisirendes Nitroproduct. Wir versuchten deshalb die beiden isomeren Dichlornaphtaline durch Einführen von Brom zu characterisiren.

α Tetrachlortribromdinaphtalin, $C_{20}H_9Cl_4Br_3$. Zu einem Atom geschmolzenen α Dichlornaphtalin wurden 4 At. Brom geträufelt, die rothe Lösung unter Erwärmen 24 Stunden stehen gelassen, darauf mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, mit Wasser ausgefällt, und das abgeschiedene Product wiederholt aus Aether-Alkohol krystallisirt. So erhalten bildet es weisse, weiche und lange Nadeln, die bei 74—76° schmelzen. Wir haben Anfangs gezögert diesem Körper obige eigenthümliche Formel beizulegen, allein wiederholte Analysen und noch zwei analoge Verbindungen nahmen uns allen Zweifel. Wahrscheinlich ist dieser Körper eine Verbindung von $C_{10}H_5Cl_2Br + C_{10}H_4Cl_2Br_2$.

β Dichlornaphtalin, $C_{10}H_6Cl_2$. Der Theil der ursprünglichen gechlorten Naphtaline, der zwischen 280—285° siedet, ist ein Gemisch

von α und β Dichlornaphtalin, und erstarrt nach längerem Stehen theilweise krystallinisch. Werden diese Krystalle durch Pressen zwischen Fliesspapier von dem anhängenden α Dichlornaphtalin — welches im unreinen Zustande ein Oel ist — befreit, und öfter aus Aether-Alkohol krystallisirt, dann erhält man das β Dichlornaphtalin rein. Es bildet spröde, glänzende, farblose Prismen, die bei 281—283°, also bei derselben Temperatur, wie sein Isomeres, sieden und bei 68° schmelzen. Hermann erhielt kürzlich (Ann. Ch. Pharm. 151, 63) bei der Einwirkung von Unterchlorigersäure auf Naphtalin ein Dichlornaphtalin, welches der Beschreibung und besonders dem Schmelzpuncte nach, mit diesem identisch sein wird. Die Nitrosubstitutionsproducte dieses β Dichlornaphtalins sind ebenfalls schwer zu reinigen.

β Tetrachlortribromdinaphtalin, $C_{20}H_9Cl_4Br_3$, wurde auf dieselbe Weise wie sein Isomeres erhalten und ist im Aeusseren von ihm nicht zu unterscheiden. Sein Schmelzpunct liegt bei 71—73°. Fittig hat kürzlich (Ann. Ch. Pharm. 151, 268) bereits darauf aufmerksam gemacht, dass die physikalischen Eigenschaften isomerer, analog constituirter aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Substitution von Brom einander oft sehr ähnlich werden.

Trichlornaphtalin, $C_{10}H_5Cl_3$, wurde durch Kochen von Monochlornaphtalintetrachlorid mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Krystallisirt aus Äther-Alkohol in spröden Prismen, die bei 81° schmelzen. Sein Nitroproduct ist eine gelbe, weiche, krystallinische Masse.

Heptachlordinaphtalin, $C_{20}H_9Cl_7$ ($= C_{10}H_5Cl_3 + C_{10}H_4Cl_4$?). Krystallisirt aus Aether-Alkohol in sehr langen, gelblichen, wachsweichen Nadeln, die bei 106° schmelzen. Durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilauge werden sie farblos und krystallisiren aus Aether-Alkohol in derben, sechsseitigen Säulen, deren Schmelzpunct auf 100—102° heruntergegangen, deren Zusammensetzung aber unverändert geblieben ist.

Heptachlordinitrodinaphtalin, $C_{20}H_7Cl_7(NO_2)_2$ ($= C_{10}H_4Cl_3NO_2 + C_{10}H_3Cl_4NO_2$?). Wird durch Eintragen des Vorhergehenden in rothe Salpetersäure erhalten. Krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, weichen Nadeln, die bei 104—106° schmelzen.

Tetrachlornaphtalin erhielten wir ebenfalls in zwei isomeren Formen.

α Tetrachlornaphtalin, $C_{10}H_4Cl_4$, entsteht beim Kochen des Dichlornaphtalintetrachlorids mit alkoholischer Kalilauge. Krystallisirt aus Ligroïn und Aether in weichen, weissen Nadeln, die bei 130° schmelzen. Sein Nitroproduct bildet gelbe, krystallinische Warzen.

β Tetrachlornaphtalin, $C_{10}H_4Cl_4$, ist, wie schon oben erwähnt, das Endproduct der Einwirkung von Chlorgas auf erhitzte Chlornaphtaline. Ursprünglich erhält man es in gelben, langen Nadeln, die aber durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen, weichen Nadeln krystallisiren und bei 156—158° schmelzen. Das Nitroproduct ist eine gelbe, weiche Masse.

Die Chlorsubstitutionsproducte des Naphtalins lösen sich sämmtlich leicht in Aether, Ligroïn und Chloroform, schwerer in Alkohol;

sie besitzen einen naphtalinartigen Geruch, der im umgekehrten Verhältnisse zu ihrem Chlorgehalte steht und bei den Tetrachlornaphtalinen fast verschwunden ist. Ihre Nitroproducte sind meistens gelbe, weiche, schwer zu reinigende Massen, die sich beim Erwärmen mit Soda- oder Ammoniaklösung theilweise in einen braunrothen Farbstoff zersetzen.

Göttingen, im November 1869.

Zur Constitution des Amygdalins und Florizins.

Von Hugo Schiff.

Gelegentlich einer Notiz über das Arbutin (diese Zeitschr. N. F. 5, 519) habe ich für Amygdalin und Florizin die folgenden Formeln vorgeschlagen:

$$C^6H^7\left\{\begin{array}{l}O\\(OH)^4\\O\end{array}\right. \qquad C^6H^7\left\{\begin{array}{l}O\\(OH)^4\\O\end{array}\right.$$

$$C^6H^7\left\{\begin{array}{l}(OH)^3\\O\end{array}\right. \qquad C^6H^3\left\{\begin{array}{l}OH\\O\end{array}\right.$$

$$C^7H^6\left\{\begin{array}{l}O\\CN\end{array}\right. \qquad C^9H^8\{CO.OH$$

Amygdalin *Florizin*

Das dieser Formel des Amygdalins entsprechende

Heptacetylamygdalin $C^{12}H^{14}O^4\left\{\begin{array}{l}(O.C^2H^3O)^7\\C^7H^6.CN\end{array}\right.$

wird erhalten, indem man entwässertes Amygdalin mit überschüssigem Acetanhydrid bis zum Siedepunct des letzeren erhitzt. Es krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien langen farblosen seideglänzenden Nadeln. Bei niedrigerer Temperatur können weniger acetylirte Amygdaline erhalten werden.

In dem Amygdalin kann kein Benzoyl (C^7H^5O) angenommen werden, denn bei Einwirkung von Chlorphosphor erhält man nur Chlorcyan, Chlorobenzol, gechlorte Derivate des letzteren, aber *kein* Benzoylchlorid. Die wirklich benzoylirten Amygdaline, welche durch Einwirkung von Benzoylchlorid erhalten werden, geben mit Chlorphosphor wiederum Benzoylchlorid. Aehnliche Resultate erhält man, wenn man Brom auf Amygdalin und auf Benzoylamygdalin reagiren lässt.

Das Amygdalin enthält ferner kein fertig gebildetes Bittermandelöl; anderenfalls würde sich mit Leichtigkeit ein Anilinderivat darstellen lassen, welches den Anilinrückstand ziemlich fest gebunden enthielte. Anilin wirkt aber erst bei 160—180° ein und das entstehende Product verhält sich ähnlich wie das Anilid der Glykose. Das

Amygdalinanilid $$C^6H^7\left\{\begin{array}{l}N.C^6H^5\\(OH)^4\\O\end{array}\right. \quad C^6H^7\left\{\begin{array}{l}(OH)^3\\O\end{array}\right. \quad C^7H^6\left\{\begin{array}{l}O\\CN\end{array}\right.$$

ist nicht krystallisirbar und zersetzt sich bereits beim Auflösen in kochendem Wasser in Anilin und Amygdalin. Die Acetylamygdaline bilden ebenfalls Anilide.

Das Amygdalin kann nicht als das Amid der Amygdalinsäure aufgefasst werden; es besteht vielmehr dieselbe Beziehung wie etwa zwischen Cyanmethyl und Essigsäure und die Formel der Amygdalinsäure ist:

$$C^{12}H^{11}O^{4}\left\{\begin{matrix}(OH)^{7}\\ C^{7}H^{6}.CO.OH\end{matrix}\right.$$

Je nachdem man Acetanhydrid bei niedriger oder höherer Temperatur auf Amygdalinsäure einwirken lässt, erhält man die Acetylderivate

$C^{12}H^{11}O^{4}\left\{\begin{matrix}(O.C^{2}H^{3}O)^{4}\\ (OH)^{3}\\ C^{7}H^{6}.CO^{2}H\end{matrix}\right.$	$C^{12}H^{11}O^{4}\left\{\begin{matrix}(O.C^{2}H^{3}O)^{7}\\ C^{7}H^{6}.CO^{2}H\end{matrix}\right.$
Tetraacetamygdalinsäure	*Heptacetamygdalinsäure*

Die Amygdalinsäure kann noch ohne Schwierigkeit als leicht zerfliessliche Krystallmasse erhalten werden. Bei den Acetylderivaten geht die Löslichkeit in Wasser und die Krystallisation verloren; sie sind schon durch schwache Basen leicht zersetzbar.

Obige Formel des Amygdalins und der Amygdalinsäure erklärt mit Leichtigkeit die Bildung der *Mandelsäure* (Formobenzoylsäure) $C_7H_6\left\{\begin{matrix}OH\\ CO.OH\end{matrix}\right.$ —

Vom Florizin habe ich mittelst Acetanhydrid drei Acetylderivate erhalten:

$\begin{matrix}C^{6}H^{7}O\left\{\begin{matrix}(OH)^{4}\\ O\end{matrix}\right.\\ C^{6}H^{3}\left\{\begin{matrix}O.C^{2}H^{3}O\\ O.C^{9}H^{9}O^{2}\end{matrix}\right.\end{matrix}$	$\begin{matrix}C^{6}H^{7}O\left\{\begin{matrix}(OH)^{2}\\ (O.C^{2}H^{3}O)^{2}\\ O\end{matrix}\right.\\ C^{6}H^{3}\left\{\begin{matrix}O.C^{2}H^{3}O\\ O.C^{9}H^{9}O^{2}\end{matrix}\right.\end{matrix}$	$\begin{matrix}C^{6}H^{7}O\left\{\begin{matrix}(O.C^{2}H^{3}O)^{4}\\ O\end{matrix}\right.\\ C^{6}H^{3}\left\{\begin{matrix}O.C^{2}H^{3}O\\ O.C^{9}H^{9}O^{2}\end{matrix}\right.\end{matrix}$
Acetylflorizin	Triacetylflorizin	Pentacetylflorizin

Zur Darstellung dieser Derivate muss man entwässertes Florizin anwenden. Das erste Derivat entsteht bei gewöhnlicher Temperatur und ist krystallisirbar; die beiden letzteren bilden sich bei mehr oder minder erhöhter Temperatur und sind glasartige Substanzen. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid bei etwa 80⁰ wurde auch ein

Tribenzoylflorizin $\begin{matrix}C^{6}H^{7}O\left\{\begin{matrix}(OH)^{2}\\ (O.C^{7}H^{5}O)^{2}\\ O\end{matrix}\right.\\ C^{6}H^{3}\left\{\begin{matrix}O.C^{7}H^{5}O\\ O.C^{9}H^{9}O^{2}\end{matrix}\right.\end{matrix}$

erhalten, welches ein weisses stärkemehlartiges Pulver bildet. Tri- und Pentacetylflorizin bis gegen 200⁰ erhitzt, schmelzen, verlieren Acetanhydrid, und verwandeln sich in

Acetylrufin $\begin{matrix}C^{6}H^{7}O\left\{\begin{matrix}O\\ O\\ O\end{matrix}\right.\\ C^{6}H^{3}\left\{\begin{matrix}O.C^{2}H^{3}O\\ O.C^{9}H^{9}O^{2}\end{matrix}\right.\end{matrix}$

welches auch direct durch Einwirkung von Acetanhydrid auf Rufin (Caramel des Florizins) erhalten werden kann.

Die Formel des *Floretins*, welches neben Glykose auftritt, wenn man das Florizin durch kochende verdünnte Säuren zersetzt, ergiebt sich leicht aus der Formel des Florizins selbst und aus derjenigen des

$$\textit{Diacetylfloretins}\ C^6H^3\left\{\begin{matrix}(O.C^2H^3O)_2\\ O.C^9H^9O^2\end{matrix}\right.$$

welches bei Einwirkung von Acetanhydrid auf Floretin entsteht. Andere Derivate des Amygdalins, Florizins und Floretins werde ich später in einer ausführlicheren Mittheilung besprechen.

Die in dieser Mittheilung erwähnten Acetylderivate können auch mittelst Chloracetyl erhalten werden, aber das Acetanhydrid giebt bei weitem bessere Resultate. Sämmtliche Acetylderivate in alkoholischer Lösung mit etwas Schwefelsäure erwärmt, geben das Acetyl ganz oder theilweise als Essigäther ab.

Florenz, im November 1869.

Aus dem Laboratorium des Prof. A. Engelhardt in St. Petersburg.

VII. *Ueber einige Derivate der α- und β-Naphtalinsulfosäuren.* Von B. Maikopar. — Bekanntlich erhält man bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtalin zwei isomere α- und β-Naphtalinsulfosäuren, von denen ich gezeigt habe (diese Zeitschr. N. F. 5, 215), dass dieselben beim Schmelzen mit Kalihydrat zwei isomere α- und β-Naphtole geben.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Engelhardt habe ich nun einige Derivate dieser zwei isomeren Säuren untersucht, und zwar die Chloranhydride, Amide und Mercaptane, welche, wie es zu erwarten stand, natürlich sehr verschieden von einander sind. Wie das β-Naphtol vom α-Naphtol, so unterscheiden sich alle Derivate der β-Säure von den ihnen entsprechenden Derivaten der α-Säure dadurch, dass erstere weit beständiger, leichter krystallisirbar, schwerer schmelzbar und löslich sind.

Das Chloranhydrid, Amid und Mercaptan waren früher schon von Kimberly (Ann. Ch. Pharm. 114, 129) und Schertel (ebend. 132, 91) dargestellt worden, aber weder der Eine noch der Andere von ihnen zeigte dabei, welche von den beiden isomeren Säuren er unter Händen hatte. Uebrigens ist aus der Bemerkung Kimberly's bezüglich der Darstellung seiner Naphtalinsulfosäure ersichtlich, dass er mit der α-Säure gearbeitet hat und meine Untersuchungen bestätigten mir, dass die von Kimberly und Schertel beschriebenen Verbindungen der α-Naphtalinsulfosäure angehören.

Chloranhydrid der α-Naphtalinsulfosäure, α$C^{10}H^7SO^2Cl$. Mengt man gleiche Gewichtstheile α-naphtalinsulfosaures Kalium und fünffach-Chlorphosphor, so beginnt die Reaction schon in der Kälte. Zur Beendigung derselben und zur Vertreibung des Phosphoroxychlorids wurde die erhaltene Masse auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser behandelt und das feste nachbleibende Chloranhydrid aus Aether umkrystallisirt. Das α-Chloranhydrid krystallisirt in glänzenden Blättchen und ist leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Schmelzpunct = 66°.

α-Amid, α$C^{10}H^7SO^2.NH^2$. Erwärmt man das α-Chloranhydrid mit starker Ammoniakflüssigkeit, so schmilzt es erst und verwandelt sich darauf schnell in eine feste weisse Masse des Amids. Letztere wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Das α-Amid ist leicht löslich in Alkohol, woraus es in krystallinischen Massen erhalten wird. Löslich in Wasser. Schmelzpunct = 150°.

α-Mercaptan, α$C^{10}H^8S$. Zur Darstellung dieses Körpers wurde das Chloranhydrid der α-Naphtalinsulfosäure der Einwirkung eines Gemenges von Zink und verdünnter Schwefelsäure unterworfen. Das entstandene Gemisch ward mit Wasser verdünnt und destillirt, wobei ausser Wasser ein in letzterem unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Oel $C^{10}H^8S$ überging. Die Lösung dieses Oeles in Alkohol giebt, mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Blei versetzt, einen gelben Niederschlag der Bleiverbindung $C^{10}H^7PbS$.

Chloranhydrid der β-Naphtalinsulfosäure, β$C^{10}H^7SO^2Cl$. Wird ähnlich wie das α-Chloranhydrid beim Erwärmen des β-naphtalinsulfosauren Kaliums mit fünffach-Chlorphosphor erhalten. In Wasser unlöslich, schwerer in Aether löslich als die entsprechende α Verbindung, krystallisirt in Blättchen. Schmelzpunct = 76°.

β-Amid, β$C^{10}H^7SO^2.NH^2$. Entsteht beim Erwärmen des Chloranhydrids mit starker Ammoniakflüssigkeit. Schwer löslich in Wasser und Aether. Löslich in kochendem Alkohol, aus welchem es beim Erkalten in kleinen feinen Blättchen krystallisirt.

β-Mercaptan, β$C^{10}H^8S$. Nach anhaltender Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf das β-Chloranhydrid wurde die Masse mit Wasser verdünnt und destillirt, wie oben bei der Darstellung des α-Mercaptans angegeben wurde. Da sich aber in dem aus den übergegangenen Dämpfen gebildeten condensirten Wasser keine Oeltropfen beigemengt zeigten, so wurde die in der Retorte zurückgebliebene Mischung abfiltrirt und die erhaltene feste Masse mit Aether behandelt, welcher das Mercaptan extrahirte. Letzteres ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus in kleinen glänzenden Schuppen. Schmelzpunct = 136°. Kocht man die alkoholische Lösung des β-Mercaptans mit Quecksilberoxyd, filtrirt heiss und lässt das Filtrat erkalten, so scheiden sich daraus silberglänzende kleine Blättchen der Quecksilberverbindung aus.

Die Bleiverbindung bildet sich nach einiger Zeit als hellgelber

Niederschlag in einem Gemenge von Lösungen des Mercaptans in Alkohol und essigsauren Bleis.

VIII. *Ueber die Darstellung der α-Kresotinsäure aus Xylol.* Von A. Engelhardt und P. Latschinoff. — Vogt (diese Zeitschr. N. F. 5, 577) fand, dass beim Schmelzen von Chlorxylolsulfosäure mit Kalihydrat Kresotinsäure $C^8H^8O^3$ gebildet werde. Uns gelang es (ebend. 5, 623) diejenige Säure, welche wir α-Kresotinsäure benannt haben, auch durch Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf α-Kresol zu erhalten. Gegenwärtig mit der Untersuchung der Xylenole (Xylolphenole) beschäftigt, haben wir die Bildung der α Kresotinsäure beim Zusammenschmelzen des xylolsulfosauren Kaliums mit Kalihydrat bemerkt.

1000 Grm. Xylol aus Steinkohlentheeröl wurden mit Schwefelsäure verbunden, aus der entstandenen Sulfosäure das Kalisalz dargestellt, dessen zuerst auskrystallisirter Theil, öfters umkrystallisirt, mit Kalihydrat geschmolzen wurde. Nach Auflösung der Schmelze in Wasser und Zersetzen mit Salzsäure wurde mit Aether extrahirt, der ätherische Auszug mit Sodalösung geschüttelt und darauf abgehoben. Beim Verdunsten des Aethers blieb ein Gemenge von Xylenolen zurück, für deren Trennung wir dermalen noch keine gute Methode zu finden im Stande waren. Die von der Bearbeitung des Aetherauszugs resultirende wässerige Sodalösung wurde eingeengt, mit Salzsäure versetzt, und die ausgeschiedene Säure mehrmals aus Wasser umkrystallisirt. Diese erwies sich als *α-Kresotinsäure.* Sie ist in kochendem Wasser löslich und krystallisirt daraus in langen Nadeln. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung und schmilzt bei 147—150°.

St. Petersburg, den 14/27. November 1869.

Untersuchungen über Phloron und Cresol und einige ihrer Derivate.

Von Albrecht von Rad.

(Ann. Ch. Pharm. 151, 158.)

I. Verf. hat aus zwischen 190 und 220° siedendem Steinkohlentheerkreosot Phloron dargestellt nach derselben Methode, nach welcher Verf. mit v. Gorup-Besanez Phloron aus Buchenholztheerkreosot gewonnen hat (diese Zeitschr. N. F. 4, 560). Bei der Darstellung ist es von Wichtigkeit, die Mischung von Kreosot und Schwefelsäure so lange stehen zu lassen, bis sie sich mit Wasser nicht mehr trübt; versäumt man dieses, so erhält man bei der darauf folgenden Oxydation kein Phloron, sondern eine braune nicht näher untersuchte Flüssigkeit. Das zur Darstellung angewandte Material enthält dem Siedepunct nach Cresol und Xylylphenol. Verf. hat gleiche Mengen von bei 198° sie-

dendem Cresol und von einem bei 214° siedenden Destillationsproduct, das dem Siedepunct nach Xylylphenol war, in gleicher Weise oxydirt. Das Cresol lieferte reichlich Phloron, das Xylylphenol eine braune schmierige Masse neben sehr wenig Phloron. — Durch trockne Destillation des Gnajakharzes bereitetes Gnajacol giebt bei der Oxydation einen dem Phloron sehr ähnlichen Köper; ob dieser Phloron oder das nächst niedrige Homologe des Phlorons ist, lässt Verf. dahingestellt.

Das Phloron ist schwerer als Wasser und schmilzt erst über 100°. Seine wässerige Lösung färbt sich durch Stehenlassen am Licht und an der Luft braun. Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe; beim Erwärmen tritt Verkohlung ein. Die durch Alkalien in Phloronlösungen entstehende braune Färbung verschwindet durch Säurezusatz. Zinnchlorür entfärbt die Phloronlösungen, Schwefelwasserstoff bringt eine Fällung in denselben hervor.

Hydrophloron $C_8H_{10}O_2$. In eine gesättigte wässerige Phloronlösung, in welcher noch Phloron suspendirt ist, wird schweflige Säure eingeleitet, bis die Anfangs auftretende Bräunung wieder verschwunden und alle Krystalle farblos geworden sind. Die erhaltenen Krystalle werden abfiltrirt, abgepresst und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das Filtrat scheidet nach dem Einengen etwas bräunliche Krystalle ab, die letzte Mutterlauge ist stark braun gefärbt. — Hydrophloron krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen perlmutterglänzenden Blättchen; sublimirt, indem es zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmilzt, in glänzenden der Benzoësäure ähnlichen Blättchen. Es löst sich in Wasser namentlich in der Wärme leicht, ebenso in Alkohol und Aether. Ammoniak färbt Hydrophloronlösung braun, beim Stehenlassen an der Luft und Erwärmen schön dunkelroth. Mit Natronlauge entsteht zuerst eine grüne Färbung, die an der Luft schnell braun wird. Eisenchlorid, verdünnte Salpetersäure, Silbernitrat bilden beim Kochen Phloron; letzteres unter Abscheidung von metallischem Silber. Kupferacetatlösung färbt sich gelb und scheidet beim Kochen Kupferoxydul ab, indem starker Phlorongeruch auftritt. Festes Kali bildet eine dunkelgrüne Masse. Rauchende Schwefelsäure löst Hydrophloron mit rother Farbe; die mit Wasser verdünnte und mit Bariumcarbonat neutralisirte Lösung enthält ein in Wasseer sehr lösliches, in absolutem Alkohol unlösliches Bariumsalz. Seine wässerige Lösung färbt Eisenchlorid dunkelbraun und reducirt Silbersalze. Mit Bleiacetat entsteht eine weisse Fällung.

Chlorhydrophloron $C_8H_9ClO_2$ wird dargestellt durch Kochen von Phloronkrystallen mit concentrirter Salzsäure und wiederholtes Umkrystallisiren der beim Erkalten anschiessenden braunweissen Krystalle aus heissem Wasser. — Krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen seideglänzenden Nadeln; schmilzt beim Erwärmen zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten farblos wird und krystallinisch erstarrt; sublimirt unter theilweiser Zersetzung in farblosen glänzenden Blättchen, neben welchen violette Nadeln auftreten; löst sich leicht in heissem Wasser, Alkolol und Aether. Festes Chlorhydrophloron wird

durch Eisenchlorid violett, bildet mit Aetzkali eine grüne Masse. Seine Lösungen färben sich mit Ammoniak und Alkalien braun, reduciren beim Erwärmen Silbernitrat zu Silber, während der Geruch nach gechlortem Phloron auftritt, und scheiden beim Erwärmen mit Kupfernitrat Kupferoxydul aus.

Monochlorphloron und Dichlorphloron. Leitet man über mässig erwärmtes Phloron trocknes Chlorgas, bis keine Salzsäure mehr entweicht, so zerfliesst das Phloron zu einer gelben Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten Krystalle absetzen. Wird das Product in heissem Alkohol gelöst, der überschüssige Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet, so scheidet die concentrirte heisse Lösung beim Stehen in der Kälte ein Krystallgemenge, aus Nadeln und aus Blättchen bestehend, aus. Beide Arten von Krystallen werden durch Behandlung mit starkem Alkohol, welcher die Nadeln zuerst löst, von einander getrennt, dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Nadeln sind annähernd reines *Monochlorphloron* $C_8H_7ClO_2$, die Blättchen annähernd reines *Dichlorphloron* $C_8H_6Cl_2O_2$.

Monochlorphloron schmilzt schon unter 100° zu einer braunen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, riecht eigenthümlich aromatisch, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure. Wird die Lösung in schwachem Weingeist längere Zeit gekocht, so scheidet sich aus der braunen Flüssigkeit beim Erkalten ein brauner krystallinischer Körper ab, vielleicht braunes Chlorhydrophloron. Leitet man zu in warmem Wasser suspendirten Monochlorphloron schweflige Säure, so scheiden sich beim Erkalten farblose Krystalle ab (Monochlorhydrophloron). Concentrirte Schwefelsäure löst Monochlorphloron mit dunkelgelber Farbe, salpetrigsaures Kalium bewirkt beim Erwärmen eine schön rothbraune Färbung. Die essigsaure Lösung wird durch Natronlauge grün, dann braun, die weingeistige Lösung durch Natronlauge oder Ammoniak sofort braun. — Dichlorphloron bildet hellgelbe, fettig anzufühlende Blättchen, löst sich sehr wenig in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, kochender Essigsäure und Aether, wird von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe gelöst, bräunt sich in weingeistiger Lösung mit Natronlauge, Ammoniak und Eisenchlorid.

Mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium behandelt, liefert Phloron die nämlichen Producte wie mit Chlor.

Bichlorhydrophloron, $C_8H_8Cl_2O_2$, entsteht wenn zu in Wasser suspendirtem Bichlorphloron schweflige Säure geleitet wird; die gelben Blättchen färben sich Anfangs schmutzig dunkelbraun, später violett, schliesslich werden sie beim Erwärmen auf dem Wasserbad farblos. Die mit kaltem Wasser gewaschene Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser stets etwas braungefärbt erhalten: fast farblose Krystalle erhält man durch Auflösen in nicht zu heisser Essigsäure. — Bichlorhydrophloron sublimirt unter theilweiser Zersetzung, indem dunkelbraune Nadeln, welche, auf Platinblech erhitzt, mit grüngesäumter Flamme verbrennen; löst sich wenig in kaltem,

ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Aether, Alkohol und concentrirter Essigsäure. In Kalilauge löst es sich Anfangs mit grüner, dann mit braunrother Farbe; in kalter Schwefelsäure ist es unlöslich, beim Erwärmen löst es sich mit tief brauner Farbe. Die alkoholische Lösung bräunt sich mit Ammoniak, Zusatz von Salzsäure berwirkt eine flockige, violette Fällung. Es reducirt Silbernitrat und Kupferacetat, geht durch Salzsäure und chlorsaures Kalium in gelbe Krystallblättchen über. Eisenchlorid bewirkt sofort einen violetten flockigen Niederschlag von einer wahrscheinlich dem violetten Bichlorhydrochinon analogen Verbindung.

Aus dem Umstand, dass aus Phloron weder durch Chlor, noch durch Salzsäure und chlorsaures Kalium kein höher gechlortes Product als Bichlorphloron erhalten wird, zieht der Verf. den Schluss, dass das Phloron nicht äthylirtes, sondern dimethylirtes Chinon ist, indem bei Annahme der letzteren Constitution in demselben nur zwei durch Chlor leicht ersetzbare Wasserstoffatome des Benzols übrig bleiben.

II. Verf. hat ferner aus dem bei 190—220° siedenden Theil des käuflichen Steinkohlentheerkreosots *Cresol* dargestellt nach dem Verfahren, welches Duclos (Ann. Ch. Ph. 109, 135) zur Gewinnung des Cresols aus Holztheer anwandte. Verf. fand, dass die bei 198° siedende Fraction des gereinigten Productes die Zusammensetzung des Cresols hatte, während die bei 203° (Siedep. des Cresols nach Duclos) siedende Fraction etwa 2 Proc. Kohlenstoff mehr enthielt, als die Formel des Cresols verlangt. Das spec. Gew. des Cresols fand Verf. = 1,033 bei 23°. — Chlor wirkt auf Cresol unter Salzsäurebildung ein, das Cresol wird Anfangs roth, schliesslich gelb; Verf. konnte bei mehrtägigem Einleiten von Chlor unter gelindem Erwärmen kein krystallisirbares Product erhalten; das entstandene dickflüssige Liquidum erstarrte nicht in einer Kältemischung und war nicht ohne Zersetzung destillirbar. — Brom wirkt auf Cresol ähnlich wie auf Phenol; Verf. erhielt jedoch nur schlecht krystallisirende, nicht hinreichend reine Producte. — *Trichlorcresol* $C_7H_5Cl_3O$ entsteht durch ganz schwaches Erwärmen von Cresol mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium und wiederholtes Umkrystallisiren der entstehenden gelben Blättchen aus heissem Alkohol. Bildet schwefelgelbe, sehr leichte Krystallblättchen, unlöslich in kaltem Alkohol und heisser Essigsäure, wenig löslich in kaltem Chloroform, ziemlich löslich in kochendem Chloroform, heissem Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es bei mässigem Erwärmen mit braungelber Farbe, Salzsäure wirkt auch beim Kochen nicht ein. Die gelbe alkoholische Lösung wird durch schweflige Säure entfärbt, durch Eisenchlorid, Natronlauge und Ammoniak gebräunt.

Ueber die Verbindungsfähigkeit der Schwefelsäure mit den Oxyden des Stickstoffs. Von Dr. C. A. Winkler. Die Untersuchungen des Verfs. haben folgende Resultate gegeben: 1. Das Stickoxyd wird von Schwefelsäurehydrat nicht absorbirt; 2. die Vereinigung des Schwefelsäurehydrats mit salpetriger Säure erfolgt lebhaft und unter Wärmeentwicklung. Die Verbindung ist eine innige. Sie wird nicht durch bedeutende Tempe-

raturerhöhung, aber augenblicklich durch Wasser aufgehoben. Aus dieser Verbindung bestehen die Bleikammerkrystalle; 3. Stickoxyd und Sauerstoff vereinigen sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefelsäurehydrat nicht wie gewöhnlich zu Untersalpetersäure, sondern bilden salpetrige Säure auch bei Sauerstoffüberschuss; 4. Untersalpetersäure ist in flüssigem, wie gasförmigem Zustande mit Schwefelsäurehydrat verbindbar, doch ist die Vereinigung, falls sie überhaupt chemischer Natur sein sollte, eine sehr lose. Durch Erhitzen wird dieselbe völlig aufgehoben und es entweicht dabei die Untersalpetersäure entweder in unverändertem Zustande oder sie zerlegt sich in salpetrige Säure, welche mit der Schwefelsäure in chemische Verbindung tritt und in Sauerstoff, welcher entweicht. Die Art der Zersetzung ist vom Concentrationsgrade der angewandten Schwefelsäure abhängig; 5. Schwefelsäure und Salpetersäure scheinen nur mechanische Gemische zu bilden; 6. salpetrige und schweflige Säure geben, wenn Feuchtigkeit zugegen ist, bei ihrem Zusammentreffen Schwefelsäurehydrat und Stickoxyd, welches entweicht; 7. Untersalpetersäure bildet in Berührung mit feuchter schwefliger Säure nitröse Schwefelsäure in festem krystallisirtem Zustande.

(Wittst. Vierteljahresschr. 18, aus der Schrift des Verf's. „Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensationsapparaten der Schwefelsäurefabriken. Freiberg 1867.)

Ueber Berechnung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen.[1] Von Jul. Thomsèn. — Hermann (diese Zeitschr. N. F. 5, 472) nimmt an, dass den einzelnen Valenzpaaren eine bestimmte Verbrennungswärme entspricht, und kommt dann, weil stets in homologen Reihen ein constanter Unterschied in der Zusammensetzung, also auch in den Valenzpaaren besteht, zu dem Schluss, dass *in homologen Reihen die Differenzen zwischen den Verbrennungswärmen der Molecüle der einzelnen Glieder den Differenzen in der Zusammensetzung proportional sind.* Dieses ist aber ein Irrthum. Dass die Differenzen zwischen den physischen Eigenschaften der Glieder homologer Reihen den Differenzen zwischen der Zusammensetzung derselben *annähernd* proportional sind, ist schon lange erkannt; aber eine vollständige Proportionalität findet nicht statt; es zeigt dieses sowohl der Versuch als die Theorie. Die Sache lässt sich folgendermassen sehr leicht überschauen Wenn A das erste Glied einer homologen Reihe und B die constante Differenz zwischen zwei nach einander folgenden Gliedern bezeichnet, dann hat ein willkürliches Glied der Reihe, z. B. das n^{te}, die Zusammensetzung $A_n = A + (n-1)B$. Wenn nun a_1 die Verbrennungswärme eines Molecüls der Verbindung A oder des ersten Gliedes der homologen Reihe und b die Verbrennungswärme der constanten Differenz B bezeichnet, wenn ferner die Wärmetönung[2] bei der Bildung der Verbindung A_n aus den Bestandtheilen A und $(n-1)$ B durch $f[A, (n-1)\ B]$ bezeichnet wird, dann ist, übereinstimmend mit den jetzt überall, auch von Hermann anerkannten Grundsätzen der Thermochemie (Pogg. Ann. 88, 349) die Verbrennungswärme des Molecüls der Verbindung A_n durch $a_n = a_1 + (n-1)\,b - f[A, (n-1)\ B]$ (1) auszudrücken. Da nun die Verbrennungswärme des ersten Gliedes der Reihe gleich a_1 ist, wird die Differenz zwischen der Verbrennungswärme

1) Ad. Baeyer glaubt dass der Angriff Thomsèn's auf Hermann theilweise durch ein Missverständniss hervorgerufen worden ist und hebt hervor dass Hermann grade sagt, dass die Festigkeit, mit der ein Atom an dem anderen haftet, nicht blos von der Natur der beiden Atome, sondern auch von der Natur und Stellung aller übrigen in dem Molecül enthaltenen abhängt, woraus folgt, dass im Allgemeinen die Verbrennungswärme eines Valenzenpaares in zwei verschiedenen Verbindungen nicht gleich ist. (Deut. chem. G. Berlin 1869. 576.)

2) Das Wort Wärmetönung benutzt Verf., um gleichzeitig Wärmeentwicklung oder Wärmeabsorption zu bezeichnen.

des n^{ten} und 1sten Gliedes $a_n - a_1 = (n-1)\,b - f[A, (n-1)\,B]$ (2). Hieraus folgt nun ganz einfach, dass *die Differenzen zwischen der Verbrennungswärme der Molecüle zweier Glieder einer homologen Reihe nur dann proportional mit der Differenz in der Zusammensetzung der Glieder sind, wenn*

$$\left.\begin{array}{l}\text{entweder } f[A, (n-1)\,B] = 0 \\ \text{oder } f[A, (n-1)\,B] = (n-1)\,d\end{array}\right\} (3)$$

das ist in Worten: *wenn das Hinzutreten der constanten Differenz B entweder ohne Wärmetönung geschieht, oder die Wärmetönung stets dieselbe ist, wenn die Zusammensetzung der Verbindung um B wächst.*

Vergleicht man nun die empirischen Resultate mit dem oben Entwickelten. Verf. benutzt die von Hermann in der Tabelle I durch W bezeichneten Grössen, welche die Verbrennungswärme für die Gewichtseinheit der Körper im dampfförmigen Zustande bezeichnete. Multiplicirt man diese Grössen mit der Molecularzahl, so erhält man die Verbrennungswärme des Molecüls. Da diese Zahlen alle sehr gross sind, hat Verf. sie alle mit 1000 dividirt, und es bezeichnen demnach die Zahlen in der Spalte a_n, wie viele Kilogramm Wasser um einen Grad Celsius erwärmt werden können durch die Verbrennung eines Molecüls der Verbindung A_n, wenn die Atomzahl des Wasserstoffs gleich 1 Grm. gesetzt wird.

A_n	n	a_n	$a_n - a_1$	$\frac{a_n - a_1}{n-1}$
Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$	1	160		
	2	309	149	149
	5	735	575	144
	16	2405	2245	150
Zusammengesetzte Aetherarten $C_{n+1}H_{2n+2}O_2$	1	240		
	2	370	130	130
	3	521	281	140
	4	650	410	137
	5	802	562	140
	6	964	724	145
	9	1374	1134	142
	31	4639	4399	147

In der Reihe der fetten Säuren und der Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n} fehlt das erste Glied. Freilich geben Favre und Silbermann eine Zahl für die Ameisensäure, sie ist aber durchaus falsch. Für diese Verbindungen hat Verf.:

A_n	n	a_n	$a_n - a_2$	$\frac{a_n - a_2}{n-2}$
Säuren $C_nH_{2n}O_2$	2	199		
	4	465	266	133
	5	614	415	138
	16	2227	2028	145
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}	2	310		
	5	756	446	149
	10	1487	1177	147
	11	1628	1318	146
	16	2318	2008	143
	20	2859	2549	142

Von den Aethern sind nur zwei untersucht und für diese erhielt man folgende Zahlen:

A_n	n	a_n	$a_n - a_3$	$\frac{a_n - a_3}{n-3}$
Aether	3	622		
$C_{n+1}H_{2n+2}O$	9	1501	879	146

Alle diese Verbindungen gehören der grossen Gruppe der fetten Körper an; einige andere einzeln stehende Verbindungen, deren Homologe nicht untersucht worden sind, müssen ausser Acht bleiben.

Der in der letzten Spalte dieser Tabellen enthaltene Werth ist zufolge Formel (2) $\frac{a_n - a_1}{n-1} = b - \frac{f[A,(n-1)B]}{n-1} = \varphi_1$. Dass φ_1 keine constante Grösse ist, zeigt schon ein flüchtiger Blick auf die erhaltenen Zahlen. In der Gruppe der zusammengesetzten Aetherarten schwankt sie von 130 bis 147, steigt demnach gleichzeitig mit n oder mit der grösseren Moleculargahl der Verbindung. In der Gruppe der Alkohole schwankt wohl der Werth von 144 bis 150, scheint aber von der Moleculargahl ziemlich unabhängig. In der Gruppe der Säuren und Kohlenwasserstoffe, für welche der Ausdruck $\frac{a_n - a_2}{n-2} = b - \frac{f[A_2,(n-2)B]}{n-2} = \varphi_2$ geschrieben werden muss, steigt der Werth von 133 bis 145 mit wachsender Moleculargahl, während er von 149 bis 142 regelmässig abnimmt in der Gruppe der Kohlenwasserstoffe. *Dass der Werth φ keine constante Grösse ist und dass er von der Moleculargahl abhängig ist, geht demnach deutlich aus den Versuchen hervor.*

Hermann nimmt aber den Werth φ als constant an; es ist in seiner Tabelle 2 $\varphi = 2u + v = 147$ (oder richtiger 147,000, weil da alle Zahlen das Tausendfache sind); *dieses ist aber im Widerspruch mit den experimentellen Resultaten* und kann nicht gestattet werden. Die Veränderungen der Grösse φ sind nicht solche, dass sie allein als Beobachtungsfehler betrachtet werden können, denn es zeigen die Veränderungen eine bestimmte Regelmässigkeit, welche an ähnliche Verhältnisse in andern Gebieten der Thermochemie erinnern. Die Grösse φ schwankt von 130 bis 150; als Mittel von allen obigen Specialwerthen erhält man 143, während H. 147 als Mittelwerth annimmt. Da die Abweichungen vom Mittel nicht sehr bedeutend sind, kann man, den Werth als constant betrachtend, mit einer gewissen *Annäherung* die Verbrennungswärme berechnen, wenn man diejenige eines Gliedes der homologen Reihe kennt.

Was ist nun aber die Verbrennungswärme des Moleculs? Bisher ist nur die muthmassliche Gesetzmässigkeit in den Differenzen der Verbrennungswärme betrachtet worden. In den von H. berechneten Verbrennungswärmen der ersten Glieder der homologen Reihen hat man den besten Beweis für die Unhaltbarkeit seiner Theorie. Er findet nämlich (Tabelle 2), dass die Verbrennungswärme des Moleculs Holzgeist, Ameisensäure-Methyläther und Grubengas sich wie 3:4:4 verhalte. Die Verbrennungswärme der Ameisensäure muss man ganz ausser Acht lassen, weil der Versuch mit einem grossen Fehler behaftet ist. Für das Grubengas ist die Verbrennungswärme 187, und man hat dann nach den oben stehenden Zahlen für Holzgeist 3 u = 160 u = 53, Ameisensäure-Methyläther 4 u = 240 u = 60, Sumpfgas 4 u = 187 u = 47. Die Abweichungen sind hier so bedeutend, dass von keiner Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung die Rede sein kann. H. *ist deshalb genöthigt, der Theorie mehrere Correctionen einzuverleiben; aber hier befindet er sich ganz auf dem Gebiete der Willkür,* und es lohnt sich nicht, ihm auf diesem Gebiete weiter zu folgen.

Verf. zeigt nun, *wie viel sich aus den von* Favre *und* Silbermann *gemachten Bestimmungen der Verbrennungswärme bezüglich der Gesetzmässigkeiten in den Wärmephänomenen bei organischen Körpern mit Sicherheit ableiten lässt.* Erstens folgt aus diesen Zahlen, dass die Differenzen der Verbrennungswärmen homologer Körper *annähernd* den Differenzen in der

Zusammensetzung proportional sind. Man kann demnach mit einer gewissen Annäherung die fehlenden ersten Glieder in den Reihen der fetten Säuren und der entsprechenden Kohlenwasserstoffe berechnen. Es wird demnach die Verbrennungswärme des Moleciils der *Ameisensäure* (CH_2O_2, O) = 199 — 132 = 67[1]). Der Werth φ steigt nämlich in der Reihe der fetten Säuren von 133 bis 145; die Differenz zwischen den beiden ersten Gliedern wird demnach sehr wahrscheinlich 132. Die Verbrennungswärme eines Moleciils *Methylen* wird, indem der Werth von φ regelmässig von 149 bis 142 abnimmt und deshalb für die beiden ersten Glieder sehr warscheinlich 150 sein wird, (CH_2, O_3) = 310 — 150 = 160. Da nun die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds für ein Molecül (CO, O) = 67 ist, oder soweit die Genanigkeit der Versuche sich erstreckt, genau gleich derjenigen der Ameisensäure, folgt, dass *die Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser ohne Wärmetönung stattfindet.* Ganz dasselbe Verhältniss findet sich zwischen dem Methylen, es ist die Verbrennungswärme per Molecül ganz dieselbe, nämlich 160; und es folgt daraus, dass *die Bildung des Methylalkohols aus Methylen und Wasser ohne Wärmetönung stattfindet.* Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen auch die übrigen Alkohole, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

n	$C_nH_{2n+2}O$	C_nH_{2n}	Differenz
1	160	160	0
2	309	310	+ 1
5	735	756	+ 21
16	2405	2318	— 87

Die Zahlen für die beiden ersten Glieder stimmen völlig überein; bei den beiden letzten tritt ein Unterschied von 2,8 und 3,6 Proc. in verschiedener Richtung auf; dass hier Beobachtungsfehler eine bedeutende Rolle spielen, ist von vorn herein einleuchtend; denn eine solche Unregelmässigkeit, wie die Differenzen zeigen, ist nicht naturgemäss. Es lässt sich aus diesen Zahlen weiter nichts ableiten, als dass wahrscheinlich (C_nH_{2n}, H_2O) = 0 oder dass *die Bildung des Alkohols aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen ohne Wärmetönung geschieht.*

Für die Aether zeigt sich eine ähnliche Erscheinung, aber nur zwei Glieder sind untersucht:

n	$C_{2n}H_{4n+2}O$	$2\,C_nH_{2n}$	Differenz
2	622	620	— 2
5	1501	1512	+ 11

Die Uebereinstimmung ist grösser als die Genauigkeit der Versuche erwarten lässt, und ist demnach wahrscheinlich ($2C_nH_{2n}$, H_2O) = 0 oder dass *die Bildung der Aether aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen ohne Wärmetönung stattfindet.* Eine unmittelbare Folge der beiden letzten Resultate wird dann, dass *die Bildung der Aether aus den entsprechenden Alkoholen durch Austreten von Wasser ohne Wärmetönung stattfindet.* Es ist aber durchaus nicht die Meinung des Verf., dass diese Reactionen ohne Wärmetönung stattfinden, sondern dass die bekannten Versuche von Favre und Silbermann darüber durchaus keine Auskunft geben.

Vergleicht man ferner die Verbrennungswärme der zusammengesetzten Aetherarten mit denjenigen der Alkohole und Säuren, aus welchen sie durch

1) Die Verbrennungswärme für die Gewichtseinheit Ameisensäure wird demnach $\frac{67}{46} \cdot 1000 = 1457$.

Anstreten von Wasser gebildet werden können, so erhält man die folgeuden Werthe:

r	s	$C_rH_{2r+2}O$	$C_sH_{2s}O_2$	Summa	$C_{r+s}H_{2(r+s)}O_2$	Differenz
1	1	160	67	227	240	— 13
1	2	160	199	359	372	— 13
2	1	309	67	376	368	+ 8
2	2	309	199	508	521	— 13
1	4	160	465	625	650	— 25
1	5	160	614	774	802	— 28
2	5	309	614	923	954	— 31
5	2	735	199	934	972	— 38
5	5	735	614	1349	1374	— 25
16	16	2405	2227	4632	4639	— 7

Die fünfte Spalte enthält die Snmme der Verbrennungswärme des Molecüls der Säure und des Alkohols, welche unter Austreten von Wasser die zusammengesetzte Aetherart bilden, deren Verbrennungswärme in der 6ten Spalte enthalten ist. Die letzten Zahlen sind alle mit einer Ausnahme grösser als die eben besprochene Summe, und wären die Versuche hinlänglich genau, so wird man daraus schliessen können, dass *die Bildung der zusammengesetzten Aetherarten aus den entsprechenden Säuren und Alkoholen unter Austreten von Wasser von einer Wärmeabsorption begleitet ist,* deren Grösse höchstens 6 Proc. von der Verbrennungswärme des Molecüls beträgt.

Eben dieser Umstand, dass die Verbrennungswärme sehr bedeutend gegen die wahrscheinliche Absorption bei der Bildung der zusammengesetzten Aetherarten auf die angegebene Weise ist, erlaubt keine weiteren Schlüsse; man kann die Absorption per Molecül als constant oder mit der Molecularzahl als wachsend annehmen; aber aus den Versuchen lässt sich bezüglich daranf durchaus nichts ableiten, denn die Versuche besitzen die Genauigkeit nicht, dass man aus den nur wenige Procente der beobachteten Grössen betragenden Differenzen etwas Specielleres ableiten kann. Nur soviel scheint festgestellt zu sein, dass für die fetten Körper 1. das erste Glied der Säuren, Alkohole und Aether aus den Radicalen CO, CH_2 und H_2O ohne erhebliche Wärmetönung gebildet werden; 2. die zusammengesetzten Aether aus den entsprechenden Säuren und Alkoholen unter Wärmeabsorption gebildet werden; 3. dass die Bildung der Glieder einer homologen Reihe aus dem ersten Gliede durch Hinzutreten von CH_2 von einer Wärmeentwicklung begleitet ist, die für jedes hinzutretende Molecül CH_2 etwa 10—30 beträgt, und 4. dass die Verbrennungswärme des Molecüls der Ameisensäure 67 und diejenige des Methylens 160 Wärmeeinheiten beträgt.

Es lässt sich leicht zeigen, dass mehrere muthmassliche Gesetzmässigkeiten, wie z. B. diejenige, dass die Verbrennungswärme der zur Verbrennung nöthigen Sauerstoffmenge proportional sei u. s. w., nnr ganz annähernd sind nnd ihren wahren Grund in dem oben Entwickelten haben, aber durchaus nichts über die die Bildung der Verbindungen begleitende Wärmeentwicklung lehren, und es ist eben nur diese, welche über die Constitution der Verbindung Auskunft zu geben vermag.

(Deut. chem. G. Berlin, 1869, 482.)

Beiträge zur Kenntniss des Selens. Von Bernhard Rathke. — *Ueber die allotropen Modificationen des Selens.* Das krystallisirte rothe Selen, welches seinem spec. Gewicht nach zwischen dem schwarzen und dem amorphen rothen steht, von letzterm noch bedeutend differirend, muss demznfolge wohl als eine besondere Modification betrachtet werden und man darf es neben den ebenfalls in der Mitte stehenden monokliuischen

Schwefel stellen, um so mehr, als seine Krystallform auch die monoklinische ist, wenngleich zwischen den Axenverhältnissen keine einfache Beziehung stattfindet. Da, nach Versuchen von Debray, aus Schwefelkohlenstoff bei Temperaturen, welche über dem Siedepunkte liegen, monoklinischer Schwefel krystallisiren kann, so fällt hier auch die Verschiedenheit des Verhaltens gegen dieses Lösungsmittel im Wesentlichen fort. — Selen entzieht dem Schwefel im Chlorschwefel das Chlor und geht in Se_2Cl_2 über. Wendet man das Selen überschüssig an, so bleibt bei der Destillation Schwefelselen zurück, das in Schwefelkohlenstoff löslich ist und daraus in rothen Prismen krystallisirt. In Chlorselen Se_2Cl_2 ist Selen, welcher Modification es auch angehören möge, in sehr grosser Menge löslich und scheidet sich beim Erkalten nur sehr langsam wieder ab. Das so aus Chlorselen, und zwar *in der Kälte*, ausgeschiedene Selen gehörte der schwarzen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification an. Es bildete aber keine Krystalle, sondern eine traubige Masse, welche unter dem Mikroskop aus kleinen Kügelchen bestehend erschien. Chlorkohlenstoff mit Spuren von Selenkohlenstoff gemischt löst rothes Selen in geringer Menge, schwarzes gar nicht. Rothes Selen wird von Schwefeläthyl in geringer Menge, schwarzes nicht gelöst. Selenäthyl $Se(C_2H_5)_2$ hingegen löst beide Modificationen anscheinend in gleicher, wenn auch geringer Menge. Der Verf. stellt aus folgenden Gründen das schwarze Selen mit dem rhombischen Schwefel und das amorphe rothe Selen mit dem in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel zusammen. Die neben einander gestellten Modificationen bilden sich bei gleichen oder analogen Vorgängen; sie werden durch Erhitzung und schnelle oder langsame Abkühlung in gleicher Weise in die andern Modificationen übergeführt und zeigen dabei gleiche thermische Erscheinungen; endlich, die specifischen Gewichte der beiden Selen-Modificationen differiren in gleicher Richtung, wie die der mit ihnen verglichenen Schwefel-Modificationen. —

Schwefelselen. Es wurden zu einer vorläufigen Probe wenige Gramme der beiden Elemente im Verhältniss von 1 Atom Selen zu 2 Atomen Schwefel in einem Kölbchen zusammengeschmolzen und die schwarze Schmelze wiederholt mit Schwefelkohlenstoff behandelt, worin sich zwar die letzten Antheile ziemlich träge doch aber ohne erheblichen Rückstand lösten. Aus der nach und nach immer mehr eingeengten Lösung konnte keine Verbindung von Schwefel und Selen erhalten werden. Es wurde dann durch Schwefelwasserstoff in der Kälte aus Selenigesäure Schwefelselen gefällt und über Schwefelsäure getrocknet. Dies löste sich ebenfalls mit rothgelber Farbe in Schwefelkohlenstoff. Die Lösung wurde soweit concentrirt, dass beim Erkalten einige Kryställchen sich ausschieden, von diesen abgegossen und in einem Kölbchen der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es wurden so zwar nur kleine, aber wohl ausgebildete und messbare Krystalle, rhombische Prismen von der Farbe des sauren chromsauren Kalis erhalten, welche in Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich waren und 63,86 Proc. Se und 35,50 Proc. S enthielten. Die abgegossene Mutterlauge gab bei der Verdunstung nur ein undeutlich krystallisirtes, krümeliges Product. Endlich wurde mit viel Wasserstoff gemischter Selenwasserstoff erst durch Wasser, dann durch eine concentrirte Lösung von schwefliger Säure geleitet. Durch fractionirte Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff konnte nachgewiesen werden, dass der Niederschlag, welcher durch Selenwasserstoff aus schwefliger Säure gefällt wird, und die Gesammtzusammensetzung $2Se + S$[1]) hat, nicht reines Se_2S ist, obgleich dieses in ihm vorwaltet; er ist vielmehr ein Gemisch von Selen (welches bei Behandlung mit Schwefelkohlenstoff zurückblieb, da es vorher durch Erhitzen unlöslich gemacht war), Se_2S und SeS_2. Der Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoff aus seleniger Säure gefällt wird, von der Gesammtzusammensetzung $Se + 2S$, besteht zwar überwiegend aus

1) Der Verf. bemerkt, dass selenige Säure mit HCl eingedampft sich *sehr stark* verflüchtigt.

SeS_2, enthält aber auch Se_2S, und man darf aus der Analogie schliessen, dass er daneben nicht ein schwefelreicheres Schwefelselen, sondern freien Schwefel enthält.

Ueber die Bestimmung des Selens in organischen Verbindungen. Man erhitzt die selenhaltige Verbindung mit saurem chromsaurem Kali und Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. im zugeschmolzenen Rohr während einiger Stunden auf 200°, dampft darauf zur Trockne, erhitzt mit verdünnter Salzsäure, um die Chromsäure zu reduciren (Zusatz von Alkohol ist nicht zu empfehlen, da dessen Oxydationsproducte bei dem weiteren anhaltenden Erhitzen mit concentrirter Salzsäure leicht kohlige Verbindungen liefern) dampft darauf mehrmals im Wasserbade mit Salzsäure möglichst zur Trockne, um das salpetersaure Kali in Chlorkalium umzuwandeln, und fällt endlich das Selen durch schweflige Säure. Ein Uebelstand ist hierbei, dass das salpetersaure Kali, wie bekannt, sehr schwer durch Salzsäure zersetzt wird, was zur vollständigen Fällung des Selens erforderlich ist. Diesen Uebelstand kann man dadurch umgehen, dass man statt des chromsauren Kalis freie Chromsäure anwendet.

Selenkohlenstoff. Selenxanthogensäure. Selenige Säure über in einem Porzellanrohr zur hellsten Rothgluth erhitzte Kohlen geleitet, verbindet sich nicht mit Kohlenstoff. Verf. schmolz daher wasserfreies Blutlaugensalz in einer mit einer doppelt tubulirten Vorlage verbundenen Retorte mit doppelt so viel Selen zusammen, als zu seiner Verwandlung in Selencyankalium erforderlich ist. Es wurde nicht die geringste Menge von Flüssigkeit erhalten und auch der Geruch des Selenkohlenstoffs konnte nicht bemerkt werden. Selenphosphor P_2Se_5 mit Chlorkohlenstoff auf 200° erhitzt löst sich darin auf und krystallisirt beim Erkalten in schwarzen Nadeln wieder heraus; eine Einwirkung findet nicht statt. Ebenso wenig wirkt der Dampf von Chlorkohlenstoff auf Selenphosphor oder auf Selenmetalle ein, welche sich in einer bis zu beginnendem Glühen erhitzten Glasröhre befinden. Als jedoch *feuchter* Chlorkohlenstoffdampf über erhitzten Selenphosphor geleitet wurde, so dass er auf den so aus dem letztern gebildeten Selenwasserstoff im Entstehen einwirkte, trat die gewünschte Reaction ein. Es entstand nicht, wie nach der Analogie mit dem Schwefel vermuthet werden könnte, Chlorselenkohlenstoff, sondern nur Selenkohlenstoff. Doch ist die Ausbeute nur ausserordentlich gering. Zur Darstellung des Selenphosphors wurden 5 Atome Selen mit 2 Atomen amorphem Phosphor aufs Innigste gemischt und in kleinen Kölbchen erhitzt. Die Vereinigung geht ruhig vor sich. Die entstandene schwarze glasige Masse lässt sich nach dem Erkalten nicht vom Glase ablösen und wurde mit diesem in grobe Stücke zerschlagen. Der Selenkohlenstoff wurde in folgender Art dargestellt. Ein 100—150 Grm. Chlorkohlenstoff CCl_4 und darüber eine hohe Schicht Wasser enthaltender Kolben stand mittelst zweier durch den Kork führender Röhren einerseits mit einem Döbereiner'schen Wasserstoffentwicklungsapparat, andererseits mit einem weiten, in seinem vordern Theile mit Selenphosphor gefüllten Verbrennungsrohr in Verbindung; ausserdem ging noch durch den Kork bis auf den Boden des Kolbens ein drittes Rohr, dessen oberes, ein Stückchen Kautschukschlauch tragendes Ende gewöhnlich mit einem Glasstopfen verschlossen war, aber auch nach Bedarf mit einem Trichter verbunden werden konnte. In das hintere Ende des Verbrennungsrohrs war mittelst eines Korkes ein langes ziemlich weites, schräge abwärts laufendes Glasrohr eingesetzt, welches als Kühler diente und in dem dreifach durchbohrten Kork eines leeren, von kaltem Wasser umgebenen Kolbens endigte. In der zweiten Durchbohrung dieses Korkes steckte ein bis auf den Boden reichendes, heberartig gekrümmtes Rohr, welches gewöhnlich durch einen kleinen Korkstopfen verschlossen war, in der dritten Durchbohrung ein senkrechtes Kühlrohr. Die aus diesem letztern austretenden Gase strichen nach einander durch Wasser, wässerige und alkoholische Kalilauge, welche Chlorwasserstoff, Selenwasserstoff und etwa bis hierher geführte Selenkohlenstoffdämpfe absorbirten. Für vollkommen luftdichten Verschluss des ganzen Apparats musste des giftigen

Selenwasserstoffs wegen Sorge getragen werden. Nachdem der ganze Apparat mit Wasserstoff gefüllt war, wurde das Verbrennungsrohr zu beginnender Rothgluth erhitzt, bei welcher der Selenphosphor noch nicht zu verdampfen beginnt. Dann wurde, während immer Wasserstoff in ganz langsamem Strome durch den Apparat strich, der Chlorkohlenstoff zu gelindem Sieden erhitzt, so dass er im Laufe einiger Stunden über den Selenphosphor destillirte. Indem die Dampfblasen durch die über dem Chlorkohlenstoff befindliche Wasserschicht traten, sättigten sie sich mit Wasserdampf, der aus dem Selenphosphor Selenwasserstoff und Phosphorsäure erzeugte, von welcher letztern sich allmälig eine concentrirte wässerige Lösung in dem Rohr ansammelte. Der Selenwasserstoff wirkte in der Hitze auf den Chlorkohlenstoff nach der Gleichung: $CCl_4 + 2 H_2Se = CSe_2 + 4 HCl$[1]), aber nur *zu einem kleinen Antheil*, während der bei weitem grössere Theil wirkungslos verloren ging. Der Chlorkohlenstoff CCl_4 zerfällt bei der eingehaltenen Temperatur zu einem sehr grossen Theil in die feste Verbindung C_2Cl_6 und Chlor, welches letztere aus dem Selenphosphor und Selenwasserstoff erhebliche Menge von Chlorselen erzeugt. Man darf die Temperatur nicht allzuhoch steigern, weil sonst der flüssige Chlorkohlenstoff grösstentheils in den festen verwandelt werden würde, welcher obenein leicht die Röhren verstopft, so dass man zur Unterbrechung der Operation genöthigt wird. Man darf indess diese Zersetzung andererseits auch nicht gar zu sehr durch Erniedrigung der Temperatur einschränken wollen, weil dann gleichzeitig auch die Bildung des Selenkohlenstoffs auf ein Minimum reducirt wird; es muss das Destillat noch von Chlorselen intensiv roth gefärbt sein. Nachdem die Operation etwa eine Woche lang jeden Tag vom Morgen bis zum Abend fortgesetzt worden war und das Volumen des stets wieder angewandten Chlorkohlenstoffs sich etwa auf ein Fünftel vermindert hatte, wurde die Flüssigkeit mit Wasser geschüttelt, darauf mehrere Stunden vor dem umgekehrten Kühler mit Wasser gekocht, um das Chlorselen zu zerstören, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Der Siedepunct stieg von 77° (dem Siedep. des Chlorkohlenstoffs) stetig bis über 100°, in der Retorte blieb fester Chlorkohlenstoff zurück und auch der höchstsiedende Theil des Destillats liess, beim Verdunsten einer Probe, viel davon zurück. Das Destillat ist hell grünlichgelb gefärbt, etwa wie eine alte Lösung von Blutlaugensalz. Kalilauge, damit gekocht, färbt sich schon in wenigen Minuten dunkelbraun durch Bildung von Selenkalium. Die Flüssigkeit besitzt einen sehr unangenehmen Geruch, der in sehr grosser Verdünnung auffallend an Schwefelkohlenstoff erinnert, in grösserer Concentration aber äusserst stechend ist und aufs Heftigste zu Thränen reizt. Nichtsdestoweniger verdankt diese Flüssigkeit obige Eigenschaften nur sehr geringen Beimengungen von Selenkohlenstoff. Aus der Oxydation einiger Proben mit Salpetersäure bei 200° und Fällung des Selens durch schweflige Säure ergab sich, dass sie selbst in ihren reichsten Mengen (den um 90° siedenden) nicht mehr als höchstens $1\frac{1}{2}$ bis 2 Procent Selenkohlenstoff enthält und wesentlich nur aus einer Lösung von mehr oder weniger festem in flüssigem Chlorkohlenstoff besteht.

Wird die Selenkohlenstoff enthaltende Flüssigkeit mit alkoholischer Kalilösung versetzt, so färbt sie sich tief roth. Durch Wasserzusatz kann dann der Chlorkohlenstoff entfernt werden. Die klare wässerige Lösung, welche etwas knoblauchartig roch, wurde davon getrennt, mit Salzsäure versetzt und zunächst einige Zeit in der Kälte stehen gelassen. Sie nahm dabei sehr deutlich den stechenden Geruch der angewandten Flüssigkeit (d. h. des Selenkohlenstoffs) an. Nach einiger Zeit färbte sie sich dunkler. Als sie mit aufgesetztem Kühlrohr erwärmt wurde, überzog sich der untere Theil

1) Es wurde auch versucht, Chlorkohlenstoff mit Selenphosphor und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 200° zu erhitzen. Es fand aber stets nach einigen Stunden Explosion statt.

desselben und der Hals des Kolbens mit einer dünnen hellbraunen glänzenden Haut, welche vom Glase abgelöst werden konnte, mit blauer Selenflamme brannte, sehr schwer flüchtig und in allen Lösungsmitteln unlöslich war. Ihre Menge war zu einer Analyse nicht ausreichend. In der Flüssigkeit schied sich eine dunkle zusammenballende feste Masse aus, welche von einem Oel durchtränkt war. Sie wurde von der wässeri en Flüssigkeit mechanisch getrennt, in ein enges unten zugeschmolzenes Glasrohr gegeben, letzteres in seiner Mitte umgebogen und am andern Ende ebenfalls zugeschmolzen. Als der die Masse enthaltende Schenkel durch Wasserdampf erhitzt, der andere kalt gehalten wurde, ging langsam eine goldgelbe Flüssigkeit $C_5H_{10}SeO_2$ (Selenxanthogensäure-Aether) über von einem scheusslichen Geruch. Die zurückbleibende feste Masse sah kohleartig und amorph aus und enthielt Selen beigemengt.

Wird zu der Selenkohlenstoff enthaltenden Flüssigkeit eine concentrirte Lösung von Kali in 100proc. Alkohol getropft, so lange Ausscheidung eines festen Körpers stattfindet, so fällt selenxanthogensaures Kalium in gelben verfilzten Nädelchen $C_3H_5Se_2OKa$, welche auf einem kleinen Filter gesammelt, mit etwas Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Das Salz ist sehr leicht zersetzlich. Es riecht immer etwas nach Selenxanthogensäureäther, färbt sich nach kurzer Zeit leicht etwas dunkler und ist dann nicht mehr ganz ohne Rückstand in Wasser löslich. In wässeriger alkalischer Lösung mit essigsaurem Blei erwärmt, erzeugt es Selenblei. Seine Lösung entfärbt eine Lösung von Jod in Jodkalium und trübt sich gleichzeitig.

Versuche zur Darstellung eines Selentetraäthyls und Schwefeltetraäthyls. Es wurde Selenchlorid in Zinkäthyl eingetragen, und zwar zunächst, ohne dass dieses vorher verdünnt worden wäre. Es entwichen Mengen von Gasen, welche mit sehr leuchtender Flamme brannten. Die schliesslich im Kolben sich vorfindende Masse enthielt neben Chlorzink und einer übelriechenden organischen Verbindung *unerwarteter Weise viel* Selenzink. Die Einwirkung war offenbar zu heftig gewesen. Es wurde daher der Versuch mit Zinkäthyl wiederholt, welches etwa mit seinem 5fachen Volumen wasser- und alkoholfreien Aethers verdünnt war. Es bildeten sich zwei Flüssigkeitsschichten, deren untere wieder leicht das hineinfallende Chlorselen der Einwirkung des in der obern enthaltenen Zinkäthyls entzog, weshalb anhaltend vorsichtig geschüttelt wurde. Es entstand Selenäthyl neben einer bei 170—180° siedenden zinkhaltigen Flüssigkeit, neben diesen im Aether gelösten Verbindungen schied sich aus diesem Chlorzink und eine selenhaltige Verbindung ab.

Das Hauptproduct der Einwirkung von Zinkäthyl auf Selenchlorid war hiernach in der in Aether unlöslichen Masse enthalten.

Selenäthyl, dargestellt aus selenfreiem Selenphosphor S_2Se_5, der in Stücken in eine concentrirte gemischte Lösung von Aetzkali und ätherschwefelsaurem Kali eingetragen und zum Sieden erhitzt wird, zeigt folgende Eigenschaften. (Beim Mischen einer Lösung von selenigsaurem Kali mit Kohlenpulver, Eindampfen und Glühen erhält man fast nur Zweifach-Selenkalium.) Das durch Destillation gereinigte Selenäthyl siedet zwischen 107 und 108° (das Zweifach-Selenäthyl bei 186°), ist vollkommen farblos und von fast angenehmem Geruch; die gelbe Farbe und der höchst widerliche Geruch, welche ihm gewöhnlich zugeschrieben werden, gehören dem Zweifach-Selenäthyl an. Wird das Selenäthyl $Se(C_2H_5)_2$ mit verdünnter Salpetersäure übergossen, so geht es in salpetersaures Selenäthyl über, aus dessen wässeriger Lösung durch Salzsäure das Chlorid $Se(C_2H_5)_2Cl_2$ als farblose Flüssigkeit gefällt wird (Joy). Enthielt das angewandte Selenäthyl Zweifach-Selenäthyl, so scheiden sich gleichzeitig Krystalle aus, die schon von Joy beobachtet wurden, und von denen weiter unten die Rede sein soll. Das Chlorid löst keine nennenswerthen Mengen Wasser auf und kann daher ohne vorgängiges Trocknen verwandt werden. Als es in mit Aether verdünntes Zinkäthyl getropft wurde, trat mässig heftige Einwirkung ein unter

Abscheidung einer festen weissen Masse. Der von ihr abgegossene Aether enthielt nur das überschüssig angewandte Zinkäthyl. Die salzartige Masse war sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirte über Schwefelsäure daraus in dünnen Blättchen $2Se(C_2H_5)_3Cl + ZnCl_2$, welche so zähe sind wie Kampher und sich schwer zerreiben lassen. Sie sind in absolutem Alkohol unlöslich.

$2Se(C_2H_5)_2Cl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = 2Se(C_2H_5)_3Cl, ZnCl_2$ und $2SeCl_4 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2ZnCl_2 + 2Se(C_2H_5)_3Cl, ZnCl_2$. (Dieselbe hat grosse Aehnlichkeit mit der von Pebal festgestellten Umsetzungsgleichung zwischen Phosphoroxychlorid und Zinkäthyl: $2POCl_3 + 4Zn(C_2H_5)_2 = 2ZnO + ZnCl_2 + 2P(C_2H_5)_4Cl, ZnCl_2$). Die geringe Menge Selenäthyl, welche bei einem Versuche auftrat, bei dem einige Zeit im Wasserbade erhitzt worden war, verdankte offenbar ihre Entstehung einem theilweisen Zerfallen des Triäthylseleninchlorids in Selenäthyl und Chloräthyl.

Eine concentrirte wässerige Lösung obiger Verbindung mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid versetzt, lässt einen Niederschlag fallen, welcher aus Wasser umkrystallisirt verhältnissmässig grosse und schöne Krystalle des Platindoppelsalzes liefert. Schüttet man Jod in die wässerige Lösung der Triäthylselenverbindung, so fällt ein schwarzes Oel aus, welches, je nachdem die Chlor- oder Jodverbindung angewandt wurde, ein Chlorojodid oder ein höheres Jodid zu sein scheint. Es löst sich schwer in Alkohol und selbst nicht ganz leicht in Aether. Natronlauge und reducirende Mittel, wie schweflige Säure, lösen es wieder farblos auf. Mit Quecksilber geschüttelt liefert das schwarze Oel sogleich einen weissen, schwer in Alkohol löslichen und daraus krystallisirenden Körper, welcher keinen Schwefel (resp. Selen) mehr enthält und Geruch und sonstige Eigenschaften des Quecksilberäthyljodids $Hg(C_2H_5)J$ besitzt. Kocht man das schwarze Oel mit absolutem Alkohol und Quecksilberjodid, so krystallisiren beim Erkalten schön gelbe Nadeln, welche eine Verbindung von Quecksilberäthyljodid mit Quecksilberjodid zu sein scheinen, da ihre alkoholische Lösung mit Quecksilber geschüttelt Quecksilberjodür und den für Quecksilberäthyljodid gehaltenen weissen Körper erzeugt. (Eine derartige Verbindung von Quecksilber*methyl*jodid mit Quecksilberjodid wurde zufällig in schönen grossen Krystallen erhalten, als Jodmethyl in Berührung mit Quecksilber lange Zeit dem Licht ausgesetzt worden war.)

Auch zur Darstellung eines Schwefelteträthyls wurden einige vergebliche Versuche angestellt. — Aus einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Schwefeläthyl $S(C_2H_5)_2O + HNO_3$ (Saytzeff) wie sie durch Behandlung von Schwefeläthyl mit verdünnter Salpetersäure erhalten wird, fällen Chlor- oder Bromwasserstoff nicht, wie es beim Selenäthyl der Fall ist, ein Chlorid oder Bromid aus. Es wurde daher letzteres durch Vereinigung von Schwefeläthyl und Brom dargestellt. Lässt man in 1 Molecül Schwefeläthyl, welches mit seinem 5fachen Volumen wasser- und alkoholfreien Aethers verdünnt ist und gut gekühlt wird, durch einen in eine feine Spitze endigenden Tropftrichter, welcher in die Flüssigkeit eintaucht, langsam 2 Atome Brom einfliessen, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und bald sinkt ein schweres tiefrothes Oel zu Boden, welches nach und nach zum grössten Theil krystallinisch erstarrt. Kühlt man nicht hinreichend ab, hat man weniger Aether angewandt oder lässt man das Brom zu schnell einfliessen, so bleibt das Schwefeläthylbromid flüssig, offenbar wegen Verunreinigung durch eine geringe Menge von Bromsubstitutionsproducten, deren Bildung ganz überhaupt nicht verhindert werden kann; der grösste Theil derselben bleibt indess, nebst einem Theil des Hauptproductes, in dem Aether gelöst. Um durch die Löslichkeit des Schwefeläthylbromids in Aether nicht zu viel desselben zu verlieren, ist es zweckmässig, nur einen Theil des Schwefeläthyls mit dem 5fachen Volumen Aether zu verdünnen, die entsprechende Menge Brom nachfliessen zu lassen, dann eine weitere Portion des anzuwendenden Schwefeläthyls nachzugiessen, u. s. f., mit der Vorsicht, dass dasselbe stets überschüssig bleibt und erst mit Beendigung der Operation ganz an Brom gebunden wird. Man kann

auch Brom mit Wasser übergiessen und auf dies Schwefeläthyl schichten. In der beide Stoffe wenig lösenden Wasserschicht tritt dann langsame Vereinigung ein. Das so erhaltene Schwefeläthylbromid $S(C_2H_5)_2Br_2$ stellt einen tief gelbrothen krystallinischen Körper, bei einigermassen starker Verunreinigung eine schwere ölige Flüssigkeit dar, von unangenehmem Geruch. Es raucht stark an der Luft, indem es sehr begierig Feuchtigkeit anzieht. Es löst sich etwas in Aether, leicht in wasserfreiem Alkohol, dem es seine Farbe mittheilt. In Wasser löst es sich unter lebhafter Erhitzung vollkommen farblos auf und kann aus dieser Lösung nicht durch Verdunsten derselben über Schwefelsäure wiedergewonnen werden. Durch Jodkalium wird aus der wässerigen Lösung das Jodid $S(C_2H_5)_2J_2$ als schwarze Flüssigkeit gefällt; doch kann nur die Hälfte des Bromids in dieses umgewandelt werden. Setzt man mehr als das halbe berechnete Gewicht Jodkalium zu, so wird Nichts weiter gefällt, im Gegentheil vermindert sich die Menge des Jodids wieder etwas, indem es davon mit brauner Farbe gelöst wird.

Als man das Schwefeläthyljodid zu überschüssigem Zinkäthyl, welches mit seinem 5fachen Volumen Aether vedünnt war, tropfen liess, ging die Reaction ruhig und ohne Gasentwicklung vor sich. Es bildeten sich zwei farblose Flüssigkeitsschichten, von denen die untere ein Gemisch von Schwefeläthyl, Jodäthyl, Jodzink und Zinkäthyl, die obere eine ätherische Lösung derselben Körper war. Bei längerem Stehen bildeten sich in beiden Schichten Krystalle von Triäthylsulfinjodür. Beide Flüssigkeiten wurden getrennt mit Wasser behandelt und das Ungelöste der Destillation unterworfen, wobei sich aus dem Gange des Thermometers ergab, dass es (nach Entfernung des Aethers) lediglich aus gleichen Molecülen Schwefeläthyl und Jodäthyl bestand; als es einige Wochen sich selbst überlassen wurde, erstarrte es vollständig zu Triäthylsulfinjodür. Er wurde endlich noch versucht, durch Erhitzen des letztern Körpers mit Zinkäthyl auf 150° in zugeschmolzenen Röhren Schwefeltetraäthyl darzustellen nach der Gleichung: $2S(C_2H_5)_3J + Zn(C_2H_5)_2 = 2S(C_2H_5)_4 + ZnJ_2$. Es zerfiel dabei ein Theil des Jodürs in Schwefeläthyl und Jodäthyl; das Zinkäthyl wurde nicht angegriffen. Wird Schwefeläthylbromid in wasserfreiem Alkohol gelöst und so viel alkoholische Ammoniaklösung zugetropft, bis die Anfangs rothgelbe Flüssigkeit vollkommen farblos geworden war und deutlich nach Ammoniak roch, so bildet sich Bromammonium, destillirt man die entstandene Masse, so geht Alkohol über und darauf tritt Zersetzung ein.

Aethylselenige Säure. Als Verf. zur Darstellung des Selenäthyls dasselbe Verfahren einschlug, durch welches Wöhler und Dean ihr Selenmethyl dargestellt haben und welches oben besprochen wurde, so wurde ebenfalls eine röthlichgelbe Flüssigkeit erhalten, welche mit Salpetersäure, dann mit Salzsäure behandelt, nur Spuren des ölförmigen Selenäthylchlorids, dagegen als Hauptproduct die von Joy beschriebenen Krystalle lieferte. Aus der wässerigen Lösung derselben fällt schweflige Säure reines Zweifach-Selenäthyl, dessen Siedepunct bei 186° gefunden wurde. Um dieselben rein zu erhalten, wurden sie in Wasser gelöst, die Lösung mit der Mutterlauge vereinigt und zur Entfernung des in Wasser und Salzsäure nicht unlöslichen Selenäthylchlorids wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, hierauf über Schwefelsäure eingedunstet. Man erhält so sehr schöne und verhältnissmässig grosse farblose monoklinische Krystalle, etwa von der Form des mit Wasser krystallisirten schwefelsauren Natrons.

Die Krystalle aus verdünnter *Salzsäure* umkrystallisirt, verändern sich über Schwefelsäure nicht. Der Verf. berechnet folgende Formel für diese Verbindung: $C_2H_5SeO.OH+HCl$ und für die von Wöhler und Dean aus dem Zweifach-Selenmethyl durch Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure erzeugte Verbindung $CH_3SeO.OH + HCl$, zu welcher Formel die Analyse der Verbindung von Wöhler und Dean und des Silbersalzes der aus ihr entstehenden Säure leidlich stimmen. (Habilitationsschrift, Halle 1869.)

Condensation von nascirendem Wasserstoff im Nickel. Von F. M. Raoult. — Wenn man das in Würfelform im Handel vorkommende Nickel, welches sehr porös ist, 12 Stunden als Electrode in einem Voltameter anwendet, so kann es wenigstens das 165fache seines Volumens an Wasserstoff in sich condensiren. Nimmt man es dann aus dem Strom heraus und taucht es in Wasser ein, so entwickelt es im Laufe von 2—3 Tagen die ganze Menge dieses Wasserstoffs. Dasselbe Stück Nickel kann zu einem zweiten und dritten Versuch wieder benutzt werden, denn die Fähigkeit Wasserstoff zu condensiren, nimmt beim Gebrauch eher zu als ab, trotzdem aber kann es nicht mehr als zu 5 Versuchen dieser Art benutzt werden, weil es, während es den Wasserstoff condensirt und wieder abgiebt, eine molecnlare Umwandlung erleidet, es wird durch seine ganze Masse hindurch körnig, spröde und zerfällt zuletzt zu Staub. Das angewandte Nickel war nicht rein; es enthielt 88,4 Proc. Ni, 8,1 Proc. Cu, 2,7 Proc. Fe und 0,8 Proc. As, aber reines poröses Nickel verhält sich ebenso. Platinschwamm und Kohle entwickelten als sie derselben Behandlung unterworfen wurden, nach dem Unterbrechen des Stromes keinen Wasserstoff, anch das compacte Nickel zeigt diese Erscheinung nicht. Trotzdem aber besitzt auch das compacte Nickel grosse Affinität zum Wasserstoff. Denn wenn es in einem Voltameter durch Wasserstoff polarisirt worden ist, so behält es diese Polarisation lange Zeit, nachdem der Strom unterbrochen ist, bei, weit länger als die andern Metalle, mit Ausnahme des Palladiums. Daraus folgt, dass es den Wasserstoff auf seiner Oberfläche mit grosser Energie zurückhält. (Compt. rend. 69, 826.)

Ueber eine neue Reaction des Phenols. Von C. Crump. — Wenn man Stücke von Kalihydrat zu einer Lösung von Phenol in Chloroform setzt, so bedeckt sich das Kali mit einer rosenrothen Schicht, die sich nach und nach auflöst. Dabei wird viel Wärme frei und die Einwirkung geht rasch weiter, bis das zuerst rothe Gemisch braun und dick wird. Das Endproduct ist eine braune amorphe, in Alkalien lösliche, durch Säuren wieder fällbare Masse, welche ein Gemenge von zwei Substanzen zu sein scheint, die in Bezug auf ihre Löslichkeit in Alkalien und ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure verschieden sind. Die eine davon ist sehr leicht löslich in kohlensauren Alkalien, weniger leicht in starker Schwefelsäure. Aus der letzteren Lösung wird durch Wasser ein Niederschlag gefällt, welcher gegen Alkalien sich wie Rosolsäure verhält. Die andere Substanz löst sich weniger leicht in Alkalien, sehr leicht in concentrirter Schwefelsäure zu einer braunen Flüssigkeit, aus welcher beim Verdünnen Nichts gefällt wird. Wird statt des Chloroforms Tetrachlorkohlenstoff angewandt, so findet in der Kälte keine Einwirkung statt, aber bei 180° nimmt die Flüssigkeit die Farbe der Rosolsäure an. Wird Holztheerkreosot in derselben Weise behandelt, so findet eine sehr ähnliche Reaction statt, aber das Product derselben ist ein ganz anderes. Es bildet mit Schwefelsäure eine tief carmoisinrothe Lösung, aus der Wasser einen grünen Niederschlag fällt. Ausserdem färben die Substanzen aus Phenol in alkalischer Lösung Seide und Wolle braun, während die aus Kreosot kein Färbungsvermögen besitzen. (Chem. News 20, 126.)

Oxydation des Pseudooctylalkohols. Von Ph. de Clermont. — Der Verf. hat das Verhalten des von ihm vor einiger Zeit (diese Zeitschr. N. F. 4, 492) dargestellten Pseudooctylalkohols (Caprylenhydrats) bei der Oxydation untersucht. 32 Grm. des Alkohols wurden mit 128 Grm. saurem chromsaurem Kali, 192 Grm. Schwefelsäure und 1280 Grm. Wasser ungefähr 6 Stunden gekocht. Bei nachheriger Destillation ging ein Oel und eine schwerere wässerige Flüssigkeit über. Das Oel enthielt neben unangegriffenem Alkohol Methyl-Oenanthol. Letzteres mit Hülfe seiner Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natron gereinigt, siedete bei 170° und

reducirte salpetersaures Silber. Die saure wässrige Lösung enthielt Capronsäure und Essigsäure. Die Capronsäure wurde rein dargestellt (Siedep. 198°) und ihr Baryum- und Silbersalz analysirt. Der Alkohol liefert demnach dieselben Oxydationsproducte, wie der Alkohol aus Ricinusöl, von dem er aber trotzdem verschieden ist. — Das Octylen, von welchem sich dieser Alkohol ableitet, lieferte unter denselben Verhältnissen Capronsäure und Propionsäure, aber keine Spur eines sich mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindenden Körpers. (Bull. soc. chim. 12, 212.)

Neue Reaction auf Brucin. Von Stanislas Cotton. — Wenn man zu der 40–50° warmen Lösung von Brucin in Salpetersäure Natriumsulfohydrat in concentrirter Lösung setzt, so färbt sich die Lösung zuerst violett, dann sobald das Alkalisalz im Ueberschuss vorhanden ist schön grün. Alkalien verändern diese Farbe nicht, verdünnte Säuren ändern sie in Rosenroth unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Nach 1—2 Tagen verschwindet die grüne Farbe und es entsteht ein grünlicher Niederschlag. Wenn die Operation gut geleitet wird genügen 0,002 Grm. Brucin um ½ Liter Wasser deutlich zu färben. (J. pharm. 10, 18.)

Ueber die Giftigkeit der Pyrogallussäure. Von J. Personne. — Die Giftigkeit des Phosphors beruht nach des Verfs. Meinung wesentlich darauf, dass er das Blut seines Sauerstoffs beraubt. Um diese Ansicht zu prüfen, hat er Versuche mit Pyrogallussäure, einem von dem Phosphor total verschiedenen und nur in seiner Begierde zum Sauerstoff demselben gleichenden Körper angestellt und gefunden, dass diese Säure, wenn sie Hunden in Dosen von 2—4 Grm. gegeben wird, den Tod unter genau denselben Erscheinungen, wie der Phosphor bewirkt. (Compt. rend. 69, 740.)

Krystallisirtes Silberamalgam. Von E. Dumas. — Beim Filtriren eines silberhaltigen Quecksilbers, welches sehr wahrscheinlich 1832 zum Waschen der Asche vom Umschmelzen der 6 Francstücke gedient hatte, blieben Krystalle zurück, von denen die am besten ausgebildeten gesammelt und analysirt wurden. Ihre Zusammensetzung entsprach nahezu der Formel $AgHg_3$ (gefunden: Ag 27,4 Hg 72,6). Das natürlich vorkommende Amalgam ist nach Klaproth's Analyse $AgHg_2$. (Compt. rend. 69, 759.)

Ueber das Verschwinden der Säuren in den Weintrauben und ihre wahrscheinliche Umwandlung in Zucker. Von A. Petit. — Der Verf. hat sich durch Versuche überzeugt, dass die Abnahme der freien Säuren während des Reifens der Weinbeeren nicht von einer Neutralisation derselben herrührt, denn die reifen Beeren enthalten nicht mehr Basen als die unreifen, sondern im Gegentheil weniger. Die Säuren müssen demnach verschwinden. Nach des Verfs. Annahmen gehen sie in Zucker über. Auch die Blätter, die Ranken und die Trauben enthalten freie Säuren und eine ansehnliche Menge Zucker (die jungen Blätter 20–30 Grm. Zucker im Kilo). (Compt. rend. 69, 760.)

Ueber die Einwirkung des Chloroforms auf eine alkalische Kupferlösung. Von E. Baudrimont. — Es ist schon früher beobachtet worden, dass Chloroform die Fehling'sche Lösung in der Hitze reducirt. Diese Reaction ist nach des Verfs. Versuchen so empfindlich, dass man nur 1 oder 2 Tropfen Chloroform mit 100 Cc. Wasser zu schütteln braucht um beim Erwärmen mit etwas Fehling'scher Lösung fast sofortige Abscheidung von Kupferoxydul zu erhalten. Diese Reaction kann der Zersetzung des Chloroforms durch das Alkali in ameisensaures Salz zugeschrieben werden, aber die ameisensauren Salze bewirken unter gleichen Verhältnissen keine Reduction. Das Chloroform zersetzt sich hierbei offenbar unter Bildung von Chlorkalium und kohlensaurem Kali, denn quantita-

tive Bestimmungen ergaben, dass 1 Mol. Chloroform 2 Mol. CuO reducirt entsprechend der Gleichung:

$$CHCl_3 + 5KHO + 2CuO = Cu_2O + 3KCl + K_2CO_3 + 3H_2O.$$

Alle diejenigen Körper welche bei ihrer Zersetzung mit Alkalien Chloroform geben, wie z. B. Chloral, Trichloressigsäure, die zusammengesetzten Perchloräther etc. reduciren die alkalische Kupferlösung gleichfalls. Bromoform wirkt ebenfalls reducirend, aber viel weniger energisch und die Reduction ist nur vollständig beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 120°. Das Jodoform wirkt überhaupt nur unter den letzteren Bedingungen ein, beim Erhitzen mit der Kupferlösung in offenen Gefässen verflüchtigt es sich ohne die geringste Spur von Kupferoxydul zu fällen. Andere Chlorverbindungen wie Chlorkohlenstoff, Dichloräthylchlorür, Aethylenchlorür und -bromür sind ohne Wirkung auf die Kupferlösung. Man kann sich dieser Reaction deshalb bedienen, um z. B. das Aethylenchlorür auf einen Gehalt an Chloroform zu prüfen, und es davon vollständig zu befreien. Andererseits aber kann dieselbe auch zur volumetrischen Bestimmung des Chloroforms benutzt werden. (J. pharm. 9, 410).

Reinigung der aus Guano dargestellten Harnsäure. Von Wolcott Gibbs. — Die Harnsäure, welche zu den in dieser Zeitschr. N. F. 5, 603 beschriebenen Versuchen benutzt wurde, war aus Guano dargestellt. Sie war wie die Säure aus Guano fast immer, gefärbt. Der Verf. hat nach verschiedenen bekannten Methoden, namentlich auch nach der von Fritzsche durch Auflösen in Schwefelsäure sie zu reinigen versucht, ohne vollständig seinen Zweck zu erreichen. Vollständig farblos wurde sie aber auf folgende Weise erhalten. Die rohe Säure wurde in Kalilauge gelöst, wobei ein grosser Ueberschuss vermieden wurde, zu der Lösung (ungefähr 5 Proc. vom Gewicht der Harnsäure) saures chromsaures Kali gesetzt, damit kurze Zeit gekocht, dann mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, stark mit Thierkohle geschüttelt und dann filtrirt. Auf Zusatz von Salzsäure fiel die Harnsäure noch schwach gelb gefärbt aus. Sie wurde absetzen gelassen, dann von der überstehenden Flüssigkeit durch Decantation getrennt und schliesslich wiederholt mit starker Salzsäure gekocht, bis sie vollständig weiss war und sich in Kali farblos löste. Auf diese Weise lässt sich ein Kilo tief gelb gefärbter Säure in wenig mehr als einer Stunde vollständig weiss erhalten. (Sill. Am. J. [2] 48, 215.)

Studien über die Zuckerrübe. Von Méhay. — Nach den Untersuchungen des Verfs. ist krystallisirbarer Zucker, welcher in den Wurzeln vorherrscht, in den Blättern der Zuckerrübe fast gar nicht enthalten, dagegen kommt er immer, wenngleich in der Regel nur in geringer Menge, in den Blattstielen vor. Nicht krystallisirbarer Zucker findet sich in den Blättern und Wurzeln nur in geringer Menge, in den Blattstielen aber herrscht er vor und hier scheint der Sitz seiner Bildung zu sein. Oxalsäure ist in grösster Menge in den Blättern und in geringster im Wurzelsafte enthalten. (Compt. rend. 69, 754.)

Ueber den angeblichen Dextringehalt der essbaren Kastanien. Von H. Ludwig. — Albini (Akad. z. Wien 13, 502) giebt an, dass in den echten Kastanien 22,8—23,3 Proc. Dextrin enthalten sei. Diese Angabe muss auf einem Irrthum beruhen, wenigstens hat der Verf. bei gemeinschaftlichen Versuchen mit Herrn Aug. Burgemeister in den in Jena im Handel zu erlangenden essbaren Kastanien gar kein Dextrin auffinden können. (Arch. Pharm. [2] 139, 14.)

Ueber einige Zersetzungsproducte des Phosphorwasserstoffs, des Antimonwasserstoffs und des Siliciumwasserstoffs. Von R. Mahn. —

Das Phosphorwasserstoffgas wurde durch Erhitzen von Natronlauge mit Phosphor dargestellt und über Chlorcalcium geleitet. Vor Beginn der Entwicklung wurde der ganze Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt. 1. *Phosphorwasserstoffgas und Phosphorchlorid.* Die Umsetzung erfolgt wie bereits H. Rose (Pogg. Annal. 24, 307) angiebt nach folgender Gleichung: $PH_3 + 3PCl_5 = 4PCl + 3HCl$. 2. *Phosphorwasserstoffgas und Phosphorchlorür.* Beim Einleiten von Phosphorwasserstoffgas zu erwärmtem Phosphorchlorür bildet sich sehr langsam ein rother Niederschlag von Phosphor, wie H. Rose ebenfalls angiebt. 3. *Phosphorwasserstoff und Antimonchlorid.* Die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf Antimonchlorid findet unter starker Erwärmung statt. Es wurde desshalb abgekühlt. Neben entweichenden Salzsäuredämpfen entstand Phosphorchlorid und Antimonchlorür. Letzteres blieb im Antimonchlorid gelöst, während ersteres sich ausschied und in die Höhe begab. Es blieb, nachdem das Antimonchlorür im Oelbad bei 240° abdestillirt worden war, völlig weiss zurück $PH_3 + 4SbCl_5 = 4SbCl_3 + PCl_5 + 3HCl$. Eine Verbindung des Phosphorwasserstoffgases mit Antimonchlorid, wie solche H. Rose (Pogg. Annal. 24, 165) erhalten hat, konnte bei wiederholt angestellten Versuchen nicht beobachtet werden. Mit Ausnahme des Auftretens eines ganz als Nebenerscheinung sich zeigenden gelbrothen Beschlages von amorphem Phosphor verlief die Umsetzung unter Bildung der angegebenen Verbindungen. 4. *Phosphorwasserstoffgas und Antimonchlorür.* Das in durch Erwärmen flüssig gehaltenes Antimonchlorür eingeleitete Phosphorwasserstoffgas erzeugte einen schwarzen, pulverförmigen Niederschlag. Dieser wurde nach Beendigung der Phosphorwasserstoffgas-Entwicklung durch Behandeln mit Salzsäure und Auswaschen mit Wasser gereinigt. Ueber Schwefelsäure getrocknet bildete diese Verbindung ein amorphes, lockeres, schwarzes Pulver und bestand der Hauptmenge nach aus Antimon, Phosphor und nicht auswaschbarem Chlor. 5. *Phosphorwasserstoffgas und Zinnchlorid.* Mit Zinnchlorid bildete das Phosphorwasserstoffgas eine gelbrothe Verbindung $Sn_3Cl_6P_2$, die durch Abdestilliren im Wasserbade und Kohlensäurestrom vom Zinnchlorid befreit wird. — Antimonwasserstoff wurde durch Zersetzung einer Antimonzinklegirung 1Sb und 6Zn mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt und mit Chlorcalcium getrocknet. *Antimonwasserstoffgas und Antimonchlorür.* Es findet Abscheidung von metallischem Antimon und Bildung von Salzsäure statt. *Antimonwasserstoffgas und Phosphorchlorid* bilden Phosphorchlorür und Antimonchlorür, unter Entweichen von Salzsäuredämpfen. Auf Phosphorchlorür und Zinnchlorid wirkt Antimonwasserstoff nicht ein. — *Siliciumwasserstoffgas* wurde aus mit Wasser *ausgelaugter* Siliciummagnesiumschlacke dargestellt und mit Chlorcalcium getrocknet. *Siliciumwasserstoffgas und Phosphorchlorür* wirken kaum aufeinander, das mit Siliciumwasserstoffgas gemengte Phosphorchlorür scheidet mit Wasser Siliciumoxyd ab. *Siliciumwasserstoffgas und Phorphorchlorid.* Auch hier fand sehr geringe Einwirkung statt und erst bei stärkerem Erwärmen bildeten sich geringe Mengen von Siliciumchlorür, nachweisbar durch Siliciumoxyd, das sich in dem vorgelegten Wasser abschied. Ein Theil des Phosphorchlorids war zu Phosphorchlorür geworden. *Siliciumwasserstoffgas und Antimonchlorid.* Bei Einleitung des Gases zu diesem Chlorid fand verhältnissmässig stärkere Einwirkung statt. Es entstand Antimonchlorür, welches beim Abdestilliren des Chlorids zurückblieb, sowie Siliciumchlorür, ebenfalls wieder durch das sich im vorgeschlagenen Wasser bildende Siliciumoxyd nachweisbar. *Siliciumwasserstoffgas und Zinnchlorid.* Es findet die Bildung von Zinnchlorür und Siliciumchlorür statt, wiederum nachweisbar durch gebildetes Siliciumoxyd. *Siliciumwasserstoffgas und Schwefelbichlorid.* Das Gas wirkt auf die bei 0° mit Chlor gesättigte erwärmte Schwefelchlorürlösung nur sehr wenig ein unter Bildung von Siliciumchlorür. *Siliciumwasserstoffgas und Jod* giebt $SiHJ_3$ und SiJ_4. *Siliciumwasserstoffgas und Jodmonochlorür.* Wird bei gewöhnlicher Temperatur Siliciumwasserstoffgas in flüssiges Chlorjod geleitet, so tritt erst beim Erwärmen im vorgelegten Wasser eine kleine Menge von

Siliciumoxyd auf. Fast aller Siliciumwasserstoff entweicht unverändert. *Siliciumwasserstoffgas und Brom.* Wird Siliciumwasserstoffgas zu Brom geleitet, so findet sofort vollständige Zersetzung statt unter Bildung einer festen Si_2Br_6(Si_2HBr_5?) und einer flüssigen ($SiBr_4$?) Verbindung. Die Verbindungen konnten im Wasserbade und Kohlensäurestrom vom überschüssigen Brom befreit werden und es blieb dann die feste Verbindung trocken und rein oder mit mehr oder weniger Flüssigkeit gemengt zurück. Eine Trennung der zwar leichter überdestillirenden Flüssigkeit von dem festen Körper gelang nur schwierig, da stets nur kleine Mengen der Verbindungen entstanden waren. Diese Bromsiliciumverbindung stellt eine farblose, bei 89° schmelzende und beim Erstarren in schönen langen Nadeln krystallisirende, und bei etwa 230° (bei Ausschluss der Luft) unverändert destillirende Masse dar, welche an der Luft raucht unter Bildung von Bromwasserstoff und durch Wasser in dieselbe Verbindung und einen weissen amorphen Körper, welcher mit Ammoniak unter Wasserstoffentwicklung in Kieselsäure übergeht, zersetzt wird. Im Wasserstoff oder Kohlensäurestrom sublimirt sie schon bei der Wärme des Wasserbades langsam in schönen breiten Nadeln, wird sie bei Zutritt der Luft erhitzt, so schmilzt sie erst, entzündet sich aber gleich darauf, einen völlig *weissen* Dampf erzeugend, dabei scheidet sich weder Brom noch Silicium aus. (Jen. Zeitschrift 5, 158.)

Methode zur Darstellung von Stickgas. Von F. C. Calvert. — Der Verf. mischt eine Lösung von unterchlorigsaurem Kalk mit schwefelsaurem Ammoniak z. B. 200 Cc. einer Chlorkalklösung, die 5,14 unterchlorige Säure enthält, mit 1,146 bei 220° getrocknetem schwefelsaurem Ammoniak. Das Stickgas entwickelt sich sofort, selbst in der Kälte, aber um die ganze Menge desselben zu erhalten, muss man gegen Ende der Operation gelinde erwärmen. Ein Gemenge in den angegebenen Verhältnissen lieferte in der Zeit einer Stunde 192 Cc. Stickgas, anstatt der theoretischen Menge von 194 Cc. — Der Verf. hat ferner beobachtet, dass alle stickstoffhaltigen Thierstoffe, wie Albumin, Fibrin, Leim, Seide, Federn mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalk schon in der Kälte, besonders aber in der Wärme Stickgas und Kohlensäure entwickeln. Der Verf. ist mit einem genaueren Studium dieser Reaction beschäftigt. (Compt. rend. 69, 706.)

Bereitung des Chlorkohlenstoffs C_2Cl_6. Von H. Bassett. — Die Dämpfe von Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 werden ziemlich langsam durch eine etwa 30 Zoll lange, zum mässigen Rothglühen erhitzte Röhre geleitet. In der Vorlage condensirt sich eine von absorbirtem Chlor dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit, welche aus C_2Cl_6, C_2Cl_4, etwas unverändertem CCl_4 und einer sehr kleinen Menge von C_6Cl_6 besteht. Man setzt sie dem Lichte aus, damit das freie Chlor von dem Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 absorbirt werde, und destillirt sie darauf. Wenn die Temperatur auf 150—160° gestiegen ist, besteht der Rückstand in der Retorte fast nur aus C_2Cl_6, mit Spuren von C_6Cl_6 und anderen Verunreinigungen. Er wird durch Krystallisation oder durch Destillation mit Wasser gereinigt. Das Destillat unter 160° wird im Sonnenlicht mit Chlorgas behandelt, wodurch der Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 in vollständig weisses C_2Cl_6 verwandelt wird, welches sich durch Destillation leicht von dem unangegriffenen CCl_4 trennen lässt. (Chem. News 20, 175.)

Ueber Oxybenzoësäure. Von Karl A. Heintz. — *Bildung der Oxybenzoësäure.* Zur Darstellung der Oxybenzoësäure schmilzt Verf. auf 1 Theil sulphobenzoësaures Salz kaum 1½ Theile Kali, dieser Ueberschuss an Kali ist nothwendig, um ein leichtes Schmelzen der Masse zu ermöglichen. Die gewonnene Oxybenzoësäure stimmte in ihren Eigenschaften mit den früheren Angaben überein. *Oxybenzoësäurediäthyläther.* $C_6H_4.OC_2H_5.COOC_2H_5$. Man erhitzt ein Gemenge von einem Molekül Oxybenzoësäure, zwei Mol. Jodäthyl

und zwei Mol. Kali in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden lang auf 140°. Der Röhren-Inhalt wurde mit Wasser versetzt, mit Aether ausgeschüttelt und diese Lösung getrocknet und destillirt. Der Aether riecht angenehm, ist in Aether und Alkohol leicht, in heissem Weisser schwierig und in kaltem gar nicht löslich. Aus der sehr verdünnten alkoholischen Lösung scheidet er sich in kleinen, farblosen Krystallen ab. Der Siedepunct liegt bei 263°. Das ätherische Oel selbst, wie es durch Destillation gewonnen wird, erstarrt bei andauernder Abkühlung auf − 13° nicht. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 0° 1,0875, bei 20° 1,0725, der Ausdehnungscoefficient berechnet sich auf 0,000735.

Aethoxybenzoësäure. $C_6H_4.OC_2H_5.COOH$. Das Kalisalz derselben bildet sich, wenn der vorerwähnte Aether mit alkoholischem Kali verseift wird. Die Säure stellt kleine, weisse, meist verwachsene Nadeln dar. In Aether und Alkohol ist sie löslich, schwerer in kochendem Wasser; von kaltem Wasser wird sie fast gar nicht aufgenommen. Ihre Lösungen röthen Lakmus. In kaustischen und kohlensauren Alkalien, sowie in Kalk- und Barytwasser ist die Säure sehr leicht löslich und wird daraus durch Mineralsäuren oder Essigsäure unverändert niedergeschlagen. Bei 137° schmilzt sie und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren. Sie ist isomer mit Phloretinsäure, Isophloretinsäure, Melilotsäure, Hydroparacumarsäure, Tropasäure, Phenylmilchsäure, Methylparaoxy-αToluylsäure, Kresoxacetsäure, Oxymesitylensäure u. a. *Aethoxybenzoësaures Kalium* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Krystallkrusten. Ebenso verhält sich das Natrium- und Ammoniumsalz. Alle drei Alkalisalze sind in Wasser ausnehmend leicht löslich. *Aethoxybenzoësaures Baryum*. $C_9H_9BaO_3 + H_2O$ (Ba = 68,5). Barytwasser wird mit Aethoxybenzoësaure neutralisirt und die durch Filtration vollkommen geklärte Lösung verdunstet. Es entstehen kugelig verwachsene Krystalle. *Aethoxybenzoësaures Calcium*. $C_9H_9CaO_3 + H_2O$. (Ca = 20). Dieses Salz erhält man durch Sättigen der Säure mit Kalkwasser. Es bildet kleine, weisse Warzen. Die beiden Salze der alkalischen Erden sind in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem weniger löslich. *Aethoxybenzoësaures Silber*. $C_9H_9AgO_3$. Entsteht aus dem äthoxybenzoësauren Ammonium mit salpetersaurem Silber und bildet einen weissen, käsigen Niederschlag. Aus heissem Wasser scheidet es sich in glänzend weissen, zu Dendriten vereinigten Nadeln ab. *Aethoxybenzoësaures Blei*. Fügt man zur Lösung eines leicht löslichen äthoxybenzoësauren Salzes essigsaures Blei, so fällt das Blei an die Aethoxybenzoësäure gebunden nieder. Der Niederschlag ist in heissem Wasser etwas löslich, und das Salz scheidet sich in der Kälte daraus krystallinisch ab. Unter dem Mikroskop erkennt man durchsichtige, mit einander verwachsene Säulchen. *Oxybenzoësäuremonäthyläther*. $C_6H_4.OH.COOC_2H_5$. Wird trockenes oxybenzoësaures Kalium mit Jodäthyl in Röhren eingeschmolzen und 18 Stunden auf 130° erhitzt, so erhält man nach üblicher Reinigung bei 262−264° siedenden Diäthyläther und bei 280—284° siedenden Monäthyläther. Der Monäthyläther bildet eine ziemlich farblose Flüssigkeit, welche einen schwachen Geruch besitzt. Bringt man denselben in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz, so erstarrt er zu weissen, kugeligen Krystallaggregaten, die bei 69° wieder schmelzen. Kocht man etwas davon mit Wasser, so scheidet sich, wie schon früher beobachtet worden ist, der Aether nach dem Erkalten der Lösung in farblosen Blättchen ab, welche übereinstimmend mit Gräbe's und Dembey's Angabe bei 72° sich verflüssigen. Der Siedepunct, der noch nicht bekannt war, liegt bei 282°, also genau 19° höher als der des Diäthyläthers.

Acetoxybenzoësäure. $C_6H_4.O.OCCH_3.COOH$. Oxybenzoësäure wird mit Chloracetyl im Ueberschuss vor dem Rückflusskühler längere Zeit auf 100—110° erhitzt und dann die Masse in Wasser gelöst. Acetoxybenzoësäure schmilzt bei 127°. Die Krystalle der Acetoxybenzoësäure längere Zeit über Schwefelsäure gelegt, verlieren ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit. In heissem Wasser, leichter noch in Alkokol und Aether ist die Säure löslich und reagirt sauer. Sie wird bei 150° nicht zersetzt. In Alkalien

und alkalischen Erden ist Acetoxybenzoësäure sehr leicht löslich. Die vollkommen neutralen Lösungen ihrer Salze können gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Mit überschüssiger Basis wird die Doppelsäure unter Bildung von essigsaurem und oxybenzoësaurem Salz durch Kochen zerlegt. Die Säure ist mit Uvitin- und Isuvitinsäure isomer. Die *Salze* der acetylirten Oxybenzoësaure mit Kalium, Natrium, Ammonium, Barium und Calcium sind schwierig rein zu erhalten, da sie ausserordentlich leicht löslich sind und weder in wässriger noch in alkoholischer Lösung zur Krystallisation zu bringen waren. Es entstehen weisse Pulver oder, so namentlich bei dem Bariumsalz, eine durchsichtige, farblose, gummiähnliche Masse. *Acetoxybenzoësaures Silber.* Fällt als weisser Niederschlag, wenn man die Lösung eines acetoxybenzoësauren Salzes zu Silberlösung bringt. Das Salz ist sehr zersetzlich. Oxybenzoësaures Natrium und Chloracetyl bilden einen dünnflüssigen Brei, der beim Abkühlen bald fest wird. Wird ein Theil des Breies mit *kalter* Sodalösung aufgenommen, filtrirt und mit Salzsäure gefällt, so besteht der weisse Niederschlag aus Acetoxybenzoësäure. Ein anderer Theil wurde mit Aether verrieben, der ätherische Auszug von dem ungelösten Kochsalz abfiltrirt und auf einem Uhrglas verdunstet. Hierbei bildeten sich farblose Krystalle, deren Schmelzpunct mit dem der Acetoxybenzoësäure übereinstimmte. Verf. hat ferner die Nitroacetoxybenzoësäure aber nicht ganz rein durch Lösen der Acetoxybenzoësäure in Salpetersäure (spec. Gew. 1,15) dargestellt. In Aether, Alkohol und heissem Wasser ist die nitrirte Säure unschwer löslich. Aus Wasser umkrystallisirt stellt sie strahlig verwachsene Schüppchen dar. In Alkalilösung ist sie mit tiefrother Farbe leicht löslich.

Versuch zur Darstellung des Oxybenzoësäureanhydrids. Wird Chloracetyl mit Oxybenzoësäure, oder mit oxybenzoësaurem Natrium auf 160° erhitzt, so entsteht eine in heissem Wasser sehr schwer, leicht dagegen in Aether und Alkohol, sowie in Alkalien lösliche Masse, die nicht weiter gereinigt werden konnte. (Dissertation, Göttingen 1869.)

Ueber die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf salzsaures Hydroxylamin. Von Karl A. Heintz. — Wird sorgfältig getrocknetes salzsaures Hydroxylamin mit dem doppelten Gewicht Chlorbenzoyl bei gehindertem Luftzutritt im Oelbad zwölf Stunden lang auf 110° erhitzt, so entweichen beträchtliche Mengen Salzsäure, und die anfänglich rein weisse Masse wird bräunlich. Das erhaltene Product wurde nun mit kochendem Wasser so lange behandelt, bis ihm dasselbe keine Benzoësäure mehr entzieht. Bei einigen Versuchen trat ein deutlicher Bittermandelöl-Geruch auf, als die Masse mit Wasser erhitzt wurde. Was sich in heissem Wasser nicht löste, bildete in der Wärme eine röthliche, meist klare Oelschicht auf dem Boden des Gefässes und erstarrte bei gewöhnlicher Temperatur zu einer durchsichtigen, dunkelbraunen, in Alkohol und Aether löslichen Masse. Dieselbe wurde nun mit einer kalten Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, welche das meiste von ihr aufnahm und, vom unlöslichen abfiltrirt und mit Salzsäure gefällt, einen weissen, flockigen, sehr voluminösen Niederschlag lieferte. Dieser ist das *Dibenzhydroxamid* $N(C_7H_5O)_2OH$. Dasselbe wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, da es häufig noch kohlenstoffreichere Verbindungen beigemengt enthält. Das Dibenzhydroxamid ist in kaltem Wasser gar nicht, in heissem kaum löslich, leicht dagegen in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Aus seinen Lösungen, welche sauer reagiren, lässt es sich in zuweilen 2—3 Centimeter langen, glänzend weissen Nadeln krystallisirt erhalten. Es schmilzt bei 156—158° unter gleichzeitiger Zersetzung und Entwicklung farbloser, die Schleimhäute stark angreifender Dämpfe. In Alkalien ist das Dibenzhydroxamid sehr leicht löslich; jedoch gelang es nicht, seine Verbindung mit Kali oder Natron durch Abdampfen oder Verdunsten dieser Lösung in einer für die Analyse hinreichend reinen

Form zu gewinnen. Es ist isomer mit Benzoyloxybenzaminsäure. Aus dem in kalter Sodalösung unlöslichen Rückstand lassen sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol kleine, weisse, äusserst leichte Nadeln darstellen, die bei 143—145° schmelzen, und auf 210° erhitzt werden können, ohne Zersetzung zu erleiden. Diese Verbindung ist Tribenzhydroxamid $N(C_7H_5O)_2OC_7H_5O$. Dasselbe konnte nicht vollkommen rein erhalten werden. Sowohl Di- als Tribenzhydroxamid zersetzen sich durch Kochen mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien. Versetzt man solche Lösungen mit Salzsäure, so fällt Benzoësäure. (Dissertation, Göttingen 1869.)

Ueber einige Reactionen der Chlorschwefelsäure. Von J. Dewar und G. Cranston. — Die Chlorschwefelsäure $\left(SO_2\begin{cases}Cl\\HO\end{cases}\right)$ wurde durch directe Einwirkung von Schwefelsäure auf Salzsäure dargestellt. Die Reaction erfolgt sehr leicht und rasch, und die Temperatur der Schwefelsäure, die sehr viel Schwefelsäure-Anhydrid enthält, steigt auf 120°. Nach der Methode von Williamson durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Schwefelsäure konnten die Verf. die Chlorschwefelsäure nicht frei von Phosphoroxychlorid erhalten. Es wurde versucht die trichlormethylschweflige Säure von Kolbe durch Einwirkung von Chlorschwefelsäure auf Chloroform darzustellen

$$CHCl_3 + Cl(HSO_3) = CCl_3(HSO_3) + HCl$$

allein durch Erhitzen äquivalenter Mengen der beiden Substanzen auf 120° wurden nur die Zersetzungsproducte dieser Säure, nämlich schweflige Säure, Salzsäure und Chlorkohlenoxyd erhalten. Der Druck in den Röhren war so gross, dass sie ausserordentlich leicht sprangen. — Bei mehrstündigem Erhitzen äquivalenter Mengen von Chlorschwefelsäure und Schwefelkohlenstoff auf 100° bildete sich eine klare bewegliche Flüssigkeit, aus welcher sich grosse gelbe Schwefelkrystalle ausschieden. Nach dem vorsichtigen Oeffnen der Röhren fand so lange Gasentwicklung statt, bis die Flüssigkeit ganz verschwunden war. Die Flüssigkeit war condensirte schweflige Säure. Das Gas wurde über Wasser aufgefangen, von dem die schweflige Säure absorbirt wurde. Das nach mehreren Stunden noch nicht absorbirte Gas hatte alle Eigenschaften des Kohlenoxysulfids. Die Reaction verläuft demnach augenscheinlich nach der Gleichung

$$CSS + Cl(HSO_3) = CSO + HCl + SO_2.$$

Sie ist interessant, weil sie die Bildung des Kohlenoxysulfids durch directe Substitution des Schwefels im Schwefelkohlenstoff durch Sauerstoff zeigt. (Chem. News 20, 174.)

Ueber das Lydin. Von P. Guyot. — Mit diesem Namen bezeichnet der Verf. einen schön violetten Farbstoff, welcher auf folgende Weise erhalten wurde. 100 Grm. Anilin werden in 100 Grm. rauchender Salzsäure verdünnt mit 120 Cc. Wasser gelöst, diese Flüssigkeit in eine Lösung von 90 Grm. rothem Blutlaugensalz in 850 Cc. Wasser gegossen und das Ganze anderthalb Stunden zum Sieden erhitzt. Dann lässt man erkalten, wäscht den Niederschlag durch Decantation und löst ihn in Wasser, welches mit Weinsäure oder Oxalsäure fast gesättigt ist. Die violette Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein breiartiges Product, welches der Verf. „Lydin-Extract" nennt. Die Lösung des Farbstoffs in der organischen Säure kann direct zum Färben von Wolle oder Seide und gebeizter Baumwolle benutzt werden. Alkalien fällen den Farbstoff aus dieser Lösung und man kann ihn mit Hülfe von Alkohol oder Holzgeist reinigen. Unterschwefligsaures Natron fällt den Farbstoff als sehr schön blauviolette Masse, Thonerde giebt einen rothvioletten Lack. Das reine Lydin ist ein schön violettes Pulver, löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Es löst sich nicht in den fetten Oelen, aber sehr leicht in den Fettsäuren.

Von kohlensauren Alkalien und Ammoniak werden die mit Lydin gefärbten Stoffe nicht verändert. Das Lydin wirkt giftig, wenn es genossen wird oder in directe Berührung mit dem Blute kommt. (Compt. rend. 69, 829.)

Bemerkungen über die Sulphide des Antimons. Von H. C. Wittstein. — Die Versuche des Verfs. haben ergeben, dass die Antimonsäure nicht wie die Arsensäure beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff zuerst reducirt wird, sondern als Sb_2S_5 gefällt wird. Der in der ersten Periode des Einleitens auftretende gelbe Niederschlag verdankt seine Farbe nur der feinen Vertheilung, denn wenn man den nachher ausfallenden orangerothen Niederschlag unter dem Mikroskope aufs feinste vertheilt, betrachtet, so zeigt er gleichfalls eine gelbe Farbe. Auch der in Antimonoxydlösungen durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag besitzt, sehr fein vertheilt, eine gelbe Farbe. Beide Sulphide des Antimons Sb_2S_5 und Sb_2S_3 sind wasserfrei. Bei der Behandlung von Sb_2S_5 mit mässig concentrirter Salzsäure scheidet sich weniger als $^2/_5$ des Schwefels aus und die Lösung enthält mithin neben Sb_2Cl_3 nach $SbCl_5$.

(Wittst. Vierteljahresschr. 18, 531.)

Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie in den letzten hundert Jahren. Von Dr. A. Ladenburg Privatdocent an der Universität Heidelberg. Braunschweig, Vieweg'scher Verlag. — Seit dem Erscheinen des classischen Werkes von H. Kopp ist, so viel uns bekannt, in Deutschland kein neuer Versuch gemacht, die Geschichte der Chemie zu schreiben, denn Bücher, wie z. B. Gerding's Geschichte der Chemie, deren wesentlicher Inhalt nur ein mangelhafter Auszug aus dem Werke von Kopp ist, können wir als einen solchen Versuch nicht ansehen. An einer zusammenhängenden Darstellung der neueren Geschichte der Chemie fehlt es namentlich so gut wie ganz Bloomstrand's „Chemie der Jetztzeit" ist, so werthvoll in mancher Hinsicht, doch für eine geschichtliche Entwicklung nicht objectiv genug, und mehr eine Darlegung und Vertheidigung der Ansichten ihres Verfassers, als eine unbefangene Entwicklungsgeschichte der chemischen Lehren. Mit grosser Freude begrüssen wir deshalb das vorliegende Buch, welches diese Lücke in unserer Literatur auszufüllen sucht und in 14 Vorlesungen (318 Seiten) eine zusammenhängende und meistens streng chronologisch geordnete Geschichte der theoretischen Chemie von Lavoisier bis auf unsere Tage liefert. Das Werk basirt durchaus auf eigenen Quellenstudien des Verfs. und man wird darin kaum Etwas vermissen, was auf die Entwicklung der chemischen Theorien von wesentlichem Einfluss war. Gewiss ist es keine leichte und noch viel weniger eine dankbare Aufgabe, die Arbeiten der jetzt noch lebenden Chemiker von diesem Gesichtspuncte aus zu behandeln und Jedem derselben gleichsam seinen Antheil an der Entwicklung der Chemie zuzumessen, aber wir glauben, dass der Verf. diese Schwierigkeit mit grossem Geschick überwunden hat und wir müssen ihm das Zeugniss geben, dass er seinem in der Vorrede ausgesprochenen Grundsatze „massvoll und frei von Vorurtheilen und tendenziösen Bestrebungen zu schreiben" durchaus getreu geblieben ist. Wenn wir trotzdem der Ansicht sind, dass zuweilen die Verdienste einiger Chemiker etwas zu sehr hervorgehoben und dagegen die Anderer zu wenig berücksichtigt sind, so sind wir doch fern davon, dem Verf. daraus einen Vorwurf zu machen, denn es dürften wohl unter den lebenden Chemikern kaum zwei zu finden sein, welche in Bezug auf die Frage nach dem Werthe der Arbeiten Anderer für die Entwicklung der theoretischen Chemie in allen Puncten harmoniren. Die eigenen Arbeiten, die Ansichten und Untersuchungen seiner Lehrer und speciellen Freunde werden das Urtheil eines Jeden mehr oder weniger beeinflussen müssen und diesem dem Verf. offenbar unbewussten Einflusse schreiben wir es zu, wenn z. B. die gewiss nicht

unwichtigen Arbeiten Friedel's bei jeder Gelegenheit hervorgehoben und besprochen werden und dagegen der Arbeiten von Wislicenus, Butlerow, Heintz etc., die doch unzweifelhaft auch mit zur Entwicklung der Chemie beigetragen haben, entweder gar nicht, oder, wie derjenigen von Butlerow (S. 278 und 307) in sehr ungenügender Weise Erwähnung geschieht. Doch sehen wir hiervon ab, so müssen wir das Buch seinem Inhalte nach als ein sehr werthvolles und verdienstliches bezeichnen und wir können die Lectüre und das Studium desselben namentlich jüngeren Chemikern auf das Angelegentlichste empfehlen. Weniger aber haben wir uns mit der vom Verf. gewählten Form befreunden können. Weshalb, fragen wir, ist diese geschichtliche Darstellung in der Form von Vorlesungen publicirt? weshalb hat der Verf. sich nicht der geringen Mühe unterzogen, diese Vorlesungen vor der Publication in eine mehr zusammenhängende und dem Leser angenehmere Form zu bringen? Wenn ein älterer, erfahrener Lehrer Vorlesungen publicirt, so hat dieses gewiss den Nebenzweck, jüngeren Leuten zu zeigen, wie man Vorlesungen halten soll, denn die Kunst, eine gute Vorlesung zu halten, wird nicht angeboren, sie muss, wie so vieles Andere, erlernt werden; wenn aber ein junger Mann seine ersten Vorlesungen in Vorlesungsform publicirt, so suchen wir vergebens nach einem Grunde dafür. Gewiss sind diese Vorlesungen, als solche betrachtet, als Muster nicht zu bezeichnen, ja wir zweifeln sogar daran, dass sie in der vorliegenden Form den Zuhörern ein grosses Interesse abgewonnen oder grossen Nutzen gewährt haben. Die ganze Art der Darstellung ist weit mehr für die langsame, aufmerksame Lectüre als für ein Anhören eingerichtet. Beim Lesen aber stören die Anreden und die nur in Rücksicht auf die Zuhörer gemachten Bemerkungen eben so sehr, wie die so sehr häufigen Resumés und Vorausverkündigungen dessen, was der Verf. auf den folgenden Seiten entwickeln will. Wenn man z. B. S. 47 u. 48 eine weitläufige Auseinandersetzung über Verbindung und Gemenge und die Wichtigkeit des Unterschiedes beider antrifft, so mag der Schlusssatz: „Sie von einer solchen Verwirrung zu bewahren, war der Zweck dieser Worte und Sie werden mir daher verzeihen, wenn ich für wenige Minuten mein eigentliches Thema verlassen habe" den Verf. seinen Zuhörern gegenüber wegen dieser Abschweifung entschuldigen, dem Leser aber hätte dieselbe erspart werden müssen. Ferner würde der Wegfall der immer wiederkehrenden Redensarten wie: „Sie werden begreifen" — „Sie werden es mir nicht verübeln" — „Sie werden hoffentlich diese Auseinandersetzungen nicht überflüssig gefunden haben" — „Ich halte es für meine Aufgabe Sie zu Zeugen der wichtigsten Kämpfe zu machen" — „Ich will Sie in die Arena einführen" — „Sie müssen mir aber schon erlauben" — „Ich will versuchen Ihnen anschaulich zu machen" etc. unzweifelhaft den Reiz der Lectüre nicht beeinträchtigt, sondern erhöht haben. Auch Wiederholungen, zu welchen man während einer Vorlesung häufig seine Zuflucht nehmen muss, hätten bei der Publication sorgfältig vermieden werden sollen. Wenn der Verf. z. B. seine neunte Vorlesung mit den Worten beginnt: „Es ist vielleicht nicht unzweckmässig, wenn ich das Wesentliche, was ich über die Substitutionserscheinungen mitgetheilt, Ihnen in wenigen Zügen in das Gedächtniss zurückrufe" und jetzt das, was man unmittelbar vorher in der achten Vorlesung gelesen hat, wiederholt, so heisst das doch fürwahr, die Geduld des Lesers auf eine gar zu harte Probe stellen. — Alles dieses wäre vermieden und der Werth des Buches gewiss beträchtlich erhöht worden, wenn der Verf. diese Vorlesungen vor der Publication umgearbeitet und in die einer geschichtlichen Darstellung angemessene Form gebracht hätte.

Fittig.

Sachverzeichniss.

Namenverzeichniss.

Vervollständigung der Formeln in der Abhandlung über Beryllerde Seite 129.

Seite 131	Zeile 2	v. o.	lies:	$MOSO_2 + 7H_2O$ statt $MOSO_3\ H_2O$.
„ „	„ 12	„	„	trikline Krystalle = $MOSO_3 + 5H_2O$; quadratische = $MOSO_3 + 4H_2O$ statt: $MOSO_2.H_2O$.
„ „	„ 18	„	„	$MOSO_2 + 7H_2O$ statt $MOSO_2.H_2O$.
„ „	„ 22	„	„	rhombische Krystalle = $MOSO_3 + 7H_2O$; monokline = $MOSO_2 + 6H_2O$; quadratische = $MOSO_3 + 4H_2O$ statt $MOSO_3 + 4H_2O$.
„ „	„ 23	„	„	trikline Krystalle = $MOSO_3 + 5H_2O$; quadratisebe = $MOSO_3 + 4H_2O$.
„ „	„ 25	„	„	rhombische Krystalle = $MOSO_3 + 7H_2O$ und $MOSO_3 + 4H_2O$ statt $MOSO_3\ HO$.
„ „	„ 8	v. u.	„	$MO.CO_2 + 10H_2O$ statt $MOCO_2.H_2O$.

Berichtigungen.

Seite 28	Zeile 12	v. u.	lies:	$C_6H_{10}O_2$ statt $C_8H_{10}O_2$.
„ 29	„ 15	„	„	$C_6H_8HgO_3B_2$ statt $C_8H_8HgO_3Br_2$.
„ 30	„ 15	v. o.	„	oxal*ur*saure statt oxalsaure.
„ 30	„ 20	„	„	entfärbt statt entfernt.
„ 30	„ 21	„	„	oxal*ur*saurem statt oxalsaurem.
„ 30	„ 11	v. u.	„	filtriren statt Filter.
„ 124	„ 21	v. o.	„	Ally*len*verbindungen statt Allylverbindungen.
„ 126	„ 17	v. u.	„	$\begin{matrix}4(C_2NS_2)\\2H\\O\end{matrix}$ statt $\begin{matrix}4(C_2NS_2)\\2H\end{matrix}$.
„ 139	„ 16	„	„	Stickstoffbestimmung statt Wasserstoffbestimmung.
„ 140	„ 1	v. o.	„	Chlornatrium statt Chromnatrium.
„ 171	„ 6	„	„	$C_9H_{10}Br_2O$ statt $C_3H_{10}Br_2O$.
„ 181	„ 9	„	„	Kalksalz statt Kochsalz.
„ 193	„ 13	„	„	bestimmt statt bekannt.
„ 194	„ 17. 16. 10. 7. 4. 1.	v. u.	lies	Hydrocarbostyryl statt Hydrocarbostyrol.
„ 195	„ 4. 15. 24.	v. o.	lies	Hydrocarbostyryl statt Hydrocarbostyrol.
„ 195	„ 11	v. o.	(unter der Formel) lies	Amidophenylpropionsäure statt amidophenylpropionsaures Ammoniak.
„ 195	„ 11	„	(unter der Formel) lies	Hydrocarbostyryl statt Hydrocarboxyl.
„ 195	„ 20	v. u.	lies:	$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\C_3H_5O_2\end{cases}$ statt $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\C_2H_5O_2\end{cases}$.
„ 197	„ 4	v. o.	„	platte statt glatte.
„ 215	„ 20	„	„	Naphtol statt Naphtal.
„ 243	„ 17	„	„	entweicht statt entwickelt sich.
„ 244	„ 27	„	„	Mischung statt Wirkung.
„ 269	„ 12	v. u.	„	SC_2H_5 statt OC_2H_5.
„ 295	„ 20	„	„	β-phenolsulfosaures statt α-phenolsulfosaures.
„ 297	„ 17	v. o.	„	*hat* nach dem statt *gab* nach dem.
„ 301	„ 21	„	„	Copaivabalsam statt Capaivabalsam.
„ 315	„ 2	v. u.	„	leichter sogar als durch statt leichter sogar durch.
„ 318	„ 26	v. o.	„	verhält statt erhält.
„ 321	„ 6	„	„	C_2H_3Cl statt C_2H_4Cl.
„ 331	„ 3	„	„	überschüssigem kohlensauren Natrium statt überschüssigen Natrium.
„ 335	„ 9	„	„	$C_6H_3(NO_2).(CO_2H)_2 + 3H_2 = C_6H_4(NH_2)(CO_2H) + CO_2 + H_2O$.

Seite 358 Zeile 23 v. o. lies: Neben dieser Parabrom*phenylessigsäure*.

„ 358 „ 4 v. u. „ Para*amido*phenylessigsäure statt Paranitrophenylessigsäure.

„ 373 „ 24 „ „ zersetzt sich beim Erhitzen ohne u. s. w.

„ 377 „ 15 v. o. „ salzsaures Salz statt Salz.

„ 377 „ 2 v. u. „ 319 statt 318.

„ 380 „ 14 „ „ Chlormagnesium statt Chrommagnesium.

„ 381 „ 14 v. o. „ Schwefel*cyan*silber statt Schwefelsilber.

„ 431 „ 27 „ „ Brommethyl statt Chlormethyl.

„ 448 „ 20 „ „ Acetylderivate statt Acetylenderivate.

„ 470 „ 7 „ „ Octylenoxyds statt Octylanoxyd.

„ '478 „ 24 „ „ Phosphorpentabromür statt Pentabromür.

„ 485 „ 12 „ „ verliert statt verlieren.

„ 521 „ 20 v. u. „ Ersetzen statt Erhitzen.

„ 593 „ 15 v. o. „ „auf Sulfocarbanilid einwirke — Tricarbohexanilid in solcher Weise u. s. w“.

„ 604 „ 4 v. u. „ salpetrigs. statt salpeters.

„ 669 „ 8. 10 u. 11 v. u. lies $C_9H_{10}(NO_2)NO_6$ u. $C_9H_9(NO_2)_2NO_3$.

„ 671 „ 7 v. o. lies: Aethylsenföl statt Aethylensenföl.

„ 671 „ 3 „ „ des äthylsulfocarbaminsauren Aethylamins statt sulfocarbamins. Salzes.

„ 681 „ 26 „ „ anstatt des statt anstatt dieses.

„ 689 „ 23 „ „ in der Gleichung $2C_4H_6O$ statt $2C_4H_9O$.

„ 693 „ 5 „ „ Dasselbe statt Derselbe.

„ 693 „ 6 u. 7 v. o. lies: es statt er.

„ 730 „ 6 v. o. lies: $PH_3 + 3PCl_5 = 4PCl_3 + 3HCl$ statt: $PH_3 + 3PCl_3 = 4PCl + 3HCl$.

„ 736 „ 30 „ „ „Sie vor einer“ statt „Sie von einer“.

Druck von J. B. Hirschfeld in Leipzig.